平成 23 年度　修士論文

$Cu_2ZnSnSe_4$ 半導体結晶の育成と光学特性及びバンド構造の評価

指導教員　尾崎　俊二　准教授

群馬大学大学院工学研究科

電気電子工学専攻

南波　徹

目次

第 1 章　序論 4
1.1 研究の背景及び目的 4
参考文献 5
1.2　本論文の構成 6
第 2 章　測定原理及び解析方法 7
2.1　エリプソメトリー測定 7
2.1.1　分光エリプソメトリー 7
2.1.2　測定原理 7
2.1.3　複素誘電率と他の光学定数との関係 9
2.1.4　実験系 10
2.2　光吸収測定 11
2.2.1　原理 11
2.2.2　実験系 12
2.3 第一原理バンド計算 13
2.3.1　ボルン・オッペンハイマー近似 13
2.3.2　密度汎関数理論(DFT：Density Functional Theory) 14
2.3.3　SCF(Self Consistent Field) 15
2.4 XRD（X-Ray Diffraction） 16
2.5 ラマンスペクトル測定 17
2.5.1　ラマン分光法 17
2.5.2　実験系 19
2.6 LabVIEW による光学測定装置の制御 20
2.6.1　はじめに 20
2.6.2　LabVIEW とは 21
2.6.3　制御 21
2.6.4　GUI（Graphic User Interface） 22
参考文献 29
第 3 章　試料の作製 30
3.1 結晶成長 30
3.1.1　結晶成長法 30
3.1.2　垂直ブリッジマン法による結晶成長 30
3.2 $Cu_2ZnSnSe_4$ 結晶の作製 31
3.2.1　石英管の処理及びアンプルの作製 31
3.2.2　カーボンコート 32

3.2.3　結晶成長手順 32
3.3 試料の表面処理 33
3.3.1　試料の表面状態と光学特性 33
3.3.2　鏡面研磨 33
3.3.3　ケモメカニカルポリッシュ 33
3.5　アニールによる再結晶化 34
3.4　XRD 測定による結晶の評価 34
3.5　ラマンスペクトル測定による結晶の評価 35
参考文献 36
第 4 章　$Cu_2ZnSnSe_4$ 半導体結晶の光学特性評価 37
4.1 光吸収測定 37
4.2 分光エリプソメトリー（SE）測定 39
4.3 第一原理バンド計算 41
4.3.1　計算方法と条件 41
4.3.2　バンド構造と状態密度 41
4.3.3　誘電率 43
4.3.4　臨界点解析 46
参考文献 52
第 5 章　結論 53
謝辞 54

第 1 章　序論

1.1 研究の背景及び目的

温室効果ガス排出削減が叫ばれる中、クリーンなエネルギー源として太陽電池への期待はますます高まっている。太陽電池の材料としてはシリコン(Si)が広く使用されているが、禁制帯幅が 1.1 eV と小さくかつ間接遷移半導体であるため、光吸収係数が小さいという問題が存在する。この問題を解決するために近年注目を集めてるのが、カルコパイライト構造三元化合物半導体 $CuInSe_2$(CIS)半導体である。その大きな特徴は、1. エネルギー変換効率の高さにある。小面積セルでは 19.5%の値が報告されており、アモルファス Si や単結晶 Si 薄膜の 10%程度と比較すると大変大きい。2. Si に比べずっと少ない材料で製作できる（製造エネルギーが小さく済む）、3. プラスチックなどの基板を使用することができるため、フレキシブルな太陽電池も作製可能である。4. 放射線による劣化が小さく、宇宙空間での使用にも耐えるなどが挙げられる。このため、CIS 系半導体を使用した太陽電池モジュールは近年製品化に至っている。

このような状況の中、わが国の太陽光発電の開発目標を表したロードマップ PV2030 では、CIS 系太陽電池モジュール変換効率の目標値は、2030 年でセル効率 25 %となっている。さらに、発電コストは現在の 40 円/kW から 7 円/kW まで下げることが求められる。しかし、この目標値を達成することは難しく、特に発電コストは太陽電池作製コストと直接関係しているが、CIS 系半導体では、希少金属のインジウム(In)が必要となり、これが低コスト化を大きく阻んでいる。また In は中国などの一部の国でしか産出されないなど、資源の安定供給にも問題を抱えている。

この問題を解決する方法として、本研究材料の $Cu_2ZnSnSe_4$ 半導体がある。$Cu_2ZnSnSe_4$ 半導体とは Fig. 1-1 のアダマンティン系列に示すように、Ⅲ族元素の In をⅡ族の亜鉛(Zn)とⅣの錫(Sn)で置換した 4 元化合物半導体であり、CIS 半導体と同様な物性が期待できる。実際、$Cu_2ZnSnSe_4$ 半導体の結晶構造は CIS 半導体のカルコパイライト構造(Fig. 1-2(a))と極めてよく似たケステライト構造(Fig. 1-2(b))、スタナイト構造(Fig. 1-2(c))であると考えられている[1]。また、エネルギー変換効率の限界は、原理的にはその材料の禁制帯幅で決まるものであるが、$Cu_2ZnSnSe_4$ 半導体の禁制帯幅は ~1.4 eV 程度と予想されており、太陽電池材料として理想的とされ禁制帯幅 1.4 eV~1.5 eV に合致している[2]。

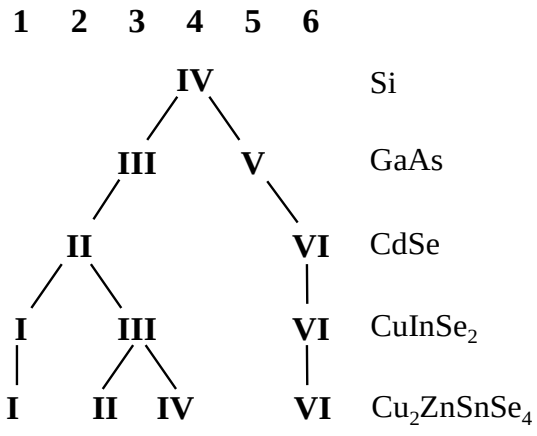
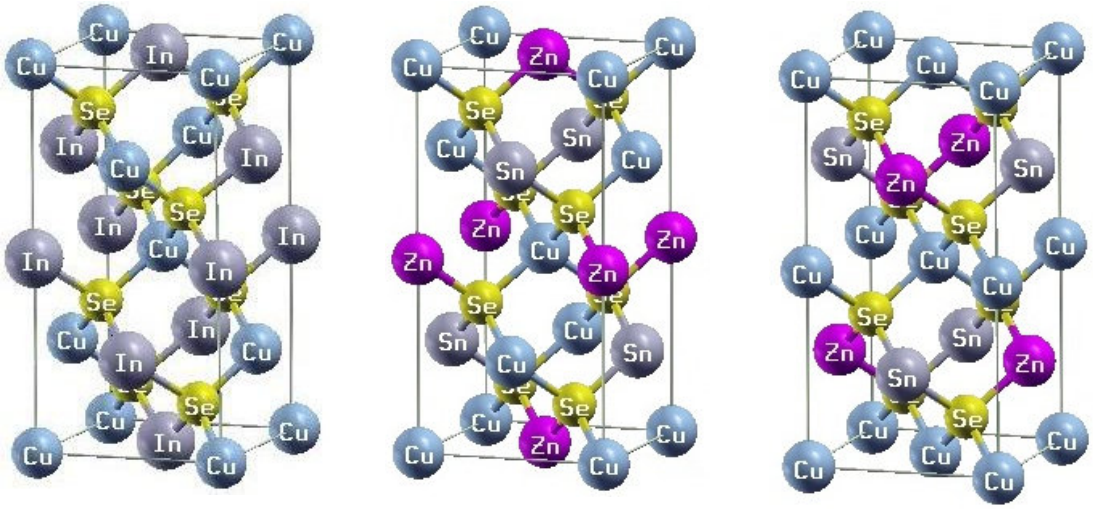


Fig. 1-1　アダマンティン系列



(a) カルコパイライト構造　　(b) ケステライト構造　　(c) スタナイト構造

Fig. 1-2　$CuInSe_2$ 及び $Cu_2ZnSnSe_4$ 半導体結晶構造

しかしながら、$Cu_2ZnSnSe_4$ 半導体に関する正確な禁制帯幅、光吸収係数、エネルギーバンド構造、など多くの基礎物性が未知である。したがって本研究では、I_2-II-IV-VI_4 族化合物半導体である $Cu_2ZnSnSe_4$ の結晶を垂直ブリッジマン法により育成し分光エリプソメトリー測定、光吸収測定、第一原理計算によって光学特性を明らかにすることを研究の目的とした。

参考文献

[1] S. Chen and X. G. Gong, Phys. Rev. B **79**, 165211 (2009).

[2] X. Y. Shi, F. Q. Huang, M. L. Liu, and L. D. Chen, Appl. Phys. Lett. **94**, 122103 (2009).

1.2　本論文の構成

本論文は全 5 章からなる。
第 1 章は序論であり、研究の背景と目的について述べた。
第 2 章では測定の原理及び解析方法について述べる。
第 3 章では試料の作製及び結晶の評価について述べる。
第 4 章では $Cu_2ZnSnSe_4$ 結晶の光学特性の評価について述べる。
第 5 章は結論であり、本論文のまとめを述べる。

第２章　測定原理及び解析方法

2.1　エリプソメトリー測定

2.1.1　分光エリプソメトリー

エリプソメトリー（Ellipsometry）は光学測定手法であり、基本的に試料からの反射光を測定している。エリプソメトリーの最大の特徴は、光反射による偏光状態の変化を測定することである。エリプソメトリーの測定値は（Δ, ψ）であり、それぞれは p、s 偏光と呼ばれる偏光状態の位相差 Δ 及び振幅比 ψ を示す。光の波長を変化させて測定を行う分光エリプソメトリー（Spectroscopic Ellipsometry；SE）では、（Δ, ψ）に対するスペクトルが測定される。分光エリプソメトリーでは、複素屈折率（$N=n+ik$）の屈折率 n と消衰係数 k を直接測定することが出来る。さらに、複素誘電率 ε および光の吸収係数 α をそれぞれ $\varepsilon=N^2$ 及び $\alpha=4\pi k/\lambda$ の関係式から容易に求めることが出来るため、誘電率スペクトルを測定する上で優れた測定方法である。[1] また、表面に敏感かつ非破壊な測定手段であることから、バルクや層構造物質の光学定数測定だけではなく、固体表面の状態変化や被膜物質の膜厚測定にも有用である。[2]

本節ではエリプソメトリーについての測定原理[1-6]、測定法について述べる。

2.1.2　測定原理

エリプソメトリーは入射光が試料表面で反射し、その反射の際に起こる偏光状態の変化を測定する。これにより試料表面の光学定数や物質に付着した薄膜の光学定数ならび膜厚を決定する方法である。

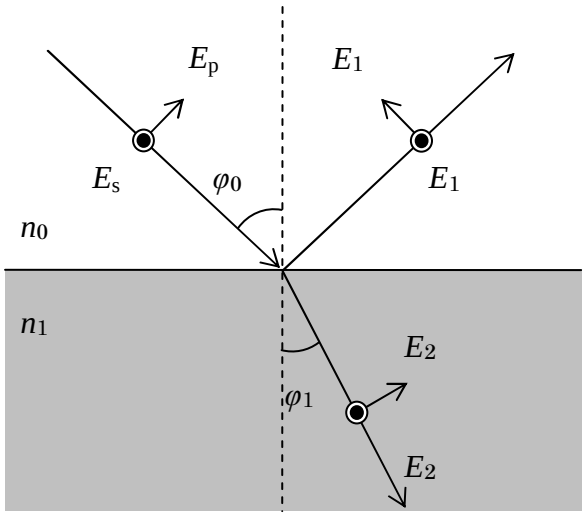


Fig. 2-1　　測定モデル

一般に光（電磁波）がそれぞれ屈折率の異なる媒質 0 から 1 に入射するとき、その物質の境界面において光は Snell の法則に従い反射や屈折が生じる。このときの反射光及び屈折光は、境界面の反射率や吸収係数を反映して減衰や位相変化を受ける。エリプソメトリーは、この反射時に起こる偏光角と位相角の変化から試料（媒質 1）の表面状態の高い感度を持つ。Fig. 2-1 のように入射角を φ_0、屈折角を φ_1、また入射光、反射光、屈折光をそれぞれ電界ベクトル E、E_1、E_2 で表す。ここで、媒質 0 及び媒質 1 の複素屈折率をそれぞれ n_0、n_1 とし、各光の入射面に平行な偏光成分（Z-X 成分）を p-成分（入射面成分）、垂直な成分（Y 成分）を s-成分（垂

直成分）で表すと、これらの成分についての反射率と透過率は次のように記述される。

$$n_0 \sin\phi_0 = n_1 \sin\phi_1 \quad \text{（Snell's　Law）} \tag{2-1}$$

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = r_p = \frac{n_1 \cos\phi_0 - n_0 \cos\phi_1}{n_1 \cos\phi_0 + n_0 \cos\phi_1} \tag{2-2a}$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_s = \frac{n_0 \cos\phi_0 - n_1 \cos\phi_1}{n_0 \cos\phi_0 + n_1 \cos\phi_1} \tag{2-2b}$$

$$\frac{E_{tp}}{E_{ip}} = t_p = \frac{2n_0 \cos\phi_0}{n_1 \cos\phi_0 + n_0 \cos\phi_1} \tag{2-2c}$$

$$\frac{E_{ts}}{E_{is}} = t_s = \frac{2n_0 \cos\phi_0}{n_0 \cos\phi_0 + n_1 \cos\phi_1} \tag{2-2d}$$

ここで媒質 1 が吸収体の場合、屈折率 n_1 は複素屈折率（$n+ik$）となり、Fresnel 係数も複素数になり Fresnel の反射係数、透過係数の p-成分（入射面成分）、s-成分（垂直成分）はそれぞれ r_p、r_s、t_p、t_s である。
従って、複素反射率 r は p-成分と、s-成分の振幅比 $\rho=r_p/r_s$ と位相差 $\Delta=\Delta_p-\Delta_s$ を用いて表すと、

$$r_p = R_p \exp(i\Delta_p) \tag{2-3a}$$

$$r_s = R_s \exp(i\Delta_s) \tag{2-3b}$$

よって反射率比 ρ は次式のようになり、

$$\rho \equiv \frac{r_p}{r_s} = \left|\frac{R_p}{R_s}\right| \cdot e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan\psi \cdot e^{i\Delta} \tag{2-4}$$

反射光は、偏光角 ψ、位相角 Δ の変化を受ける。これら２つのパラメータによって、最終的に以下の式から試料（媒質 1）の光学定数である複素誘電率($\varepsilon=\varepsilon_1+i\varepsilon_2$)や複素屈折率($N=n+ik$)を求めることができる。[5]
(2-2a)式と(2-2b)式を(2-3)式に代入し変形すると、

$$\frac{n_1}{n_0} = \sin\phi_0 \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \tan^2\phi_0\right]^{1/2} \tag{2-5}$$

さらに変形し、媒質 1 の複素屈折率 n_1 は次のように表される。

$$n_1 = n_0 \tan\phi_0 \left[1 - \frac{4\rho}{(1+\rho)^2} \sin^2\phi_0 \right]^{1/2} \tag{2-6}$$

よって試料の複素誘電率を算出すると以下のように書き表せる。

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = {n_0}^2 \sin^2\phi_0 \cdot \left[1 + \frac{\tan^2\phi_0 \left(\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2\Delta \right)}{(1+\sin 2\psi \cos\Delta)^2} \right] \tag{2-7a}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{2{n_0}^2 \sin^2\phi_0 \tan^2\phi_0 \sin 2\psi \cos 2\psi \sin\Delta}{(1+\sin 2\psi \cos\Delta)^2} \tag{2-7b}$$

2.1.3　複素誘電率と他の光学定数との関係

複素誘電率を求めることにより、以下の光学定数も求めることが出来る。[5]

複素屈折率$(N = n + ik)$

$$n = \left\{ \frac{\left({\varepsilon_1}^2 + {\varepsilon_2}^2 \right)^{1/2} + \varepsilon_1}{2} \right\}^{1/2} \tag{2-8}$$

消衰係数 k

$$k = \left\{ \frac{\left({\varepsilon_1}^2 + {\varepsilon_2}^2 \right)^{1/2} - \varepsilon_1}{2} \right\}^{1/2} \tag{2-9}$$

反射率 R

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{2-10}$$

2.1.4　実験系

エリプソメトリーの測定方法は、消去法と光電測定法に大きく分けられる。光電測定法は、さらに、回転検光子法と位相変調法に分けられる。消去法は測定精度の点に優れているが、測定時間に時間がかかるという難点がある。このため、分光エリプソメトリー(SE)では、光電測定法がよく用いられる。本研究でも、光電測光法による回転検（偏）光子型を用いた。装置の概略図を Fig. 2-2 に示す。

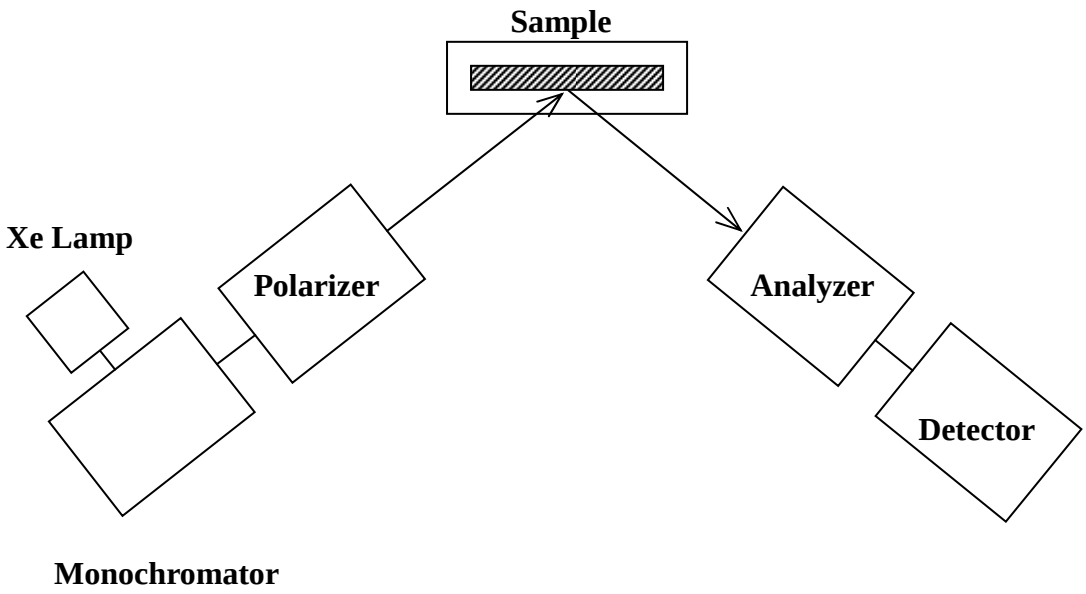


Fig. 2-2　SE 測定装置

使用装置	（株）溝尻光学工業所製 DVA-36VW-A
方式	回転検光子型 波長可変(200-1100 nm) 入射角可変
光源	Xe ランプ
偏光子、検光子	グランテーラプリズム
受光部	光電子増倍管、Si フォトダイオード

Table 2-1　SE 装置の仕様

2.2 光吸収測定

2.2.1 原理

ある特定の波長(エネルギー)の光に対して、半導体がどのような光吸収係数(absorption coefficient)あるいは反射率(reflectivity)を持つかを測定することは、その半導体を用いたオプトエレクトロニクスデバイスの設計などに基本的なデータを提供する。一方、光吸収スペクトルや反射スペクトルには、半導体のエネルギー帯構造が強く反映されており、その測定により、エネルギー帯に対する多くの基本情報を得ることができる。新しい半導体材料が作製された場合、最初に X 線回折などの結晶構造解析を行うとともに、光吸収スペクトルの解析を進めその大まかなエネルギー構造を知ることが重要である。この意味で光吸収スペクトル及び反射スペクトルの測定とその解析は光学特性評価のなかで最も基本的な技術である。[7]

半導体に光を照射すると Fig. 2-3 に示すように、一部の光は反射され、残りの光は半導体の中に侵入していく。反射係数 R の試料に入射光強度 I_0 の光を入射した場合、表面で反射が起こるため試料内部を進んだ距離 x における光の強度は次のように書き表される。[8]

$$I(x) = (1-R)I_0 \exp(-\alpha x) \tag{2-11}$$

この式の係数 α が吸収係数であり、単位長さあたりに光が減衰する割合を示す。有限の厚さを持つ平行平板結晶に光を垂直入射した場合、試料の表面と裏面で反射が起こる。そのため、厚さ d の試料に入射した光の強度 I_i と透過した光の強度 I_t は、光の干渉を無視した場合それぞれ次式のように書くことができる。

$$I_i = I_0 - R^2 I_0 \exp(-2\alpha d) \tag{2-12}$$

$$I_t = (1-R)^2 I_0 \exp(-\alpha d) \tag{2-13}$$

このことから透過率 T は以下のようにして求められる。[7]

$$T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \tag{2-14}$$

よって、反射率 R と厚さ d がわかっている試料を用いてスルー測定及び透過測定を行えば、それぞれの測定から I_i，I_t が得られ、計算により透過率 T 及び光吸収係数 α を求めることが可能である。

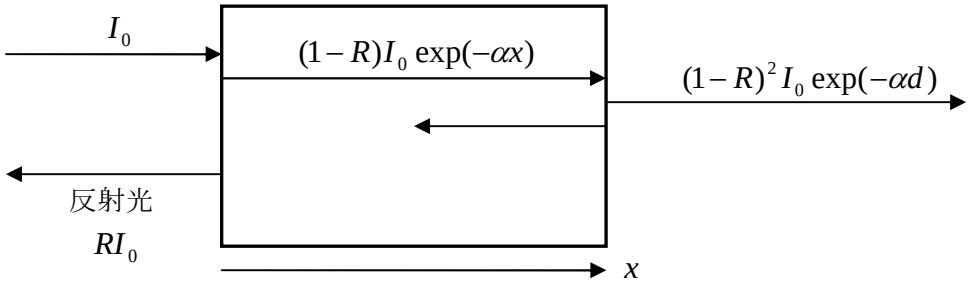


Fig. 2-3 平行平板結晶における垂直入射での反射と透過

光吸収係数αをフォトンエネルギーEに対してプロットしたものを吸収スペクトルといい、次式のような関係にある。

$$\alpha \propto (E - E_g)^n \tag{2-15}$$

直接遷移型半導体の場合$n = 1/2$となり、$\alpha^2(E)$をプロットするとE_g以上でスペクトルは直線状になる。このことを用いてE_gを求めることができ、吸収スペクトルの端という意味でE_gを吸収端と呼ぶこともある。また、間接遷移型半導体の場合$n = 2$となる。吸収スペクトルからE_gを得ることができるが、変調分光法や磁気光学分光法などを用いるとさらに測定制度や感度を上げることができる。[7]

バンドギャップ以外にも吸収スペクトルに影響を及ぼすものもあり、不純物濃度が高い場合には不純物準位による吸収が起こり、吸収スペクトルは低エネルギー側に裾を引く形になる、また、励起子吸収が起こる場合バンドギャップよりも低エネルギー側に鋭いピークが見られる。これらの吸収が生じた場合、スペクトルからE_gを求めることは単純にはできないため注意が必要である。

2.2.2 実験系

光吸収測定の実験系をFig. 2-4に示す。装置は光源にハロゲンランプ、受光器にGeフォトダイオードを用いた。

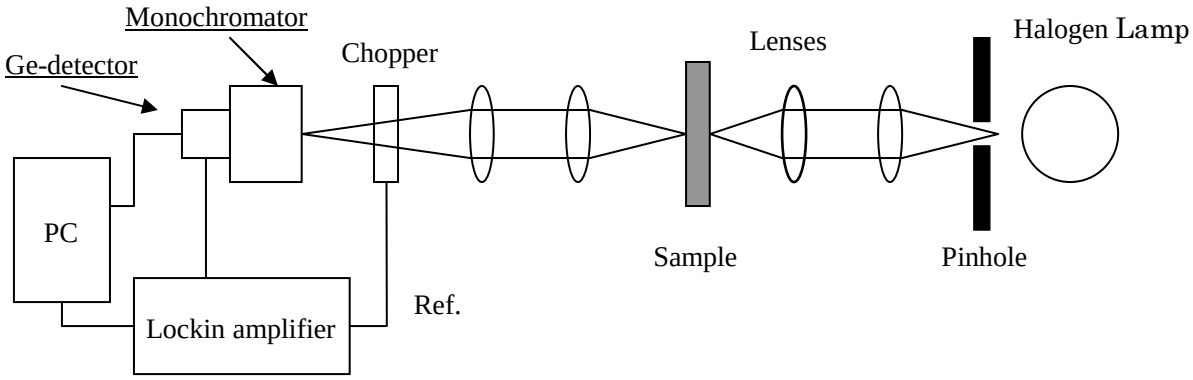


Fig. 2-4　光吸収測定の実験系

2.3 第一原理バンド計算

2.3.1 ボルン・オッペンハイマー近似

第一原理計算[9]とは、経験パラメータを含まず純粋にその計算だけで固体構造を予測できる計算方法である。第一原理計算はコンピュータの急激な進歩と Car と Parrinello によって提案された高速アルゴリズムの出現により、現在では原子・分子の世界の現象を解析する上で欠かせないツールになっている。

第一原理計算では原子の座標と元素の種類を入力パラメータとして、全エネルギー、各準位の波動関数、および各原子に働く力を算出する。これらの結果を組み合わせてさまざまな材料特性を導出することができる。

この計算の最大の目標は、量子力学の基礎である Schrödinger 方程式(または Dirac 方程式)を解いて物質の電子状態を導出することにある。

定常状態の Schrödinger 方程式は以下のようになる。

$$H\psi = E\psi \tag{2-16}$$

この式の H はハミルトニアン、ψ は波動関数、E は固有値である。

第一原理ではその構成要素である原子核と電子をばらばらにして、それぞれの間の相互作用を考慮しなければならないので、第一原理計算におけるハミルトニアン Hは以下のように書ける[10]。

$$H = \sum_n \frac{P_n^{\,2}}{2M_n} + \sum_i \frac{P_i^{\,2}}{2m} - \sum_{i,n} \frac{Z_n e^2}{\left|r_i - R_n\right|} + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left|r_i - r_j\right|} + \frac{1}{2}\sum_{n \neq m} \frac{Z_n Z_m e^2}{\left|R_n - R_m\right|} \tag{2-17}$$

第 1 項：原子核の運動エネルギー

第 2 項：電子の運動エネルギー

第 3 項：原子核と電子のクーロン相互作用

第 4 項：電子同士のクーロン相互作用

第 5 項：原子核同士のクーロン相互作用

物質の電子状態を求めるにはこれを H とする Schrödinger 方程式を解けばよいが、巨視的な物質を考えた場合など、電子の数が非常に多いために相互作用の計算量は膨大になってしまう。そのため計算量を減らすことが重要になってくる。ほとんどの第一原理バンド計算ではボルン・オッペンハイマー近似(断熱近似)を行う。これは陽子や中性子は電子に比べてはるかに重いことから原子核は動かないと仮定して行う近似であり、この近似を行うことで(2-17)式において原子核のみが関わる第 1 項はゼロとなり、第 5 項は定数となる。

他にも計算に擬ポテンシャルを用いる手法がある。擬ポテンシャルとは物性に大きく関わる価電子のみを考慮し、物性にあまり影響しない内殻電子のポテンシャルを原子核のポテンシャルに組み込んだものであり、このような方法で計算時間を大幅に減らすことがで

きる。しかし価電子に近い閉殻電子が存在する場合、その閉殻電子も擬ポテンシャルに組み込むと計算に大きな誤差が生じてしまう。そこでその閉殻電子も価電子とみなすことで計算の誤差を抑える方法が取られる。この閉殻電子にあたるものの例として、Ga の 3*d* 電子、In の 4*d* 電子などがある[11]。

2.3.2 密度汎関数理論(DFT：Density Functional Theory)

ボルツ・オッペンハイマー近似を行うことで計算量を非常に削減することができるが、電子同士のクーロン相互作用は多体問題として残ってしまう。これを解決する方法の一つに、1964 年に P.Hohenberg, W.Kohn らが示した密度汎関数理論[12]が挙げられる。また、1965 年にはW.Kohn, L. J. Sham らがその理論の実際の計算への応用である密度汎関数法[13]を示した。この理論では、基底状態では交換相関エネルギーは電荷密度 ρ (**r**)の汎関数を用いて一意的に記述できる、ということが証明されている。つまり、何らかの方法により交換相関エネルギー E_{XC} がわかれば一電子シュレディンガー方程式が得られ、多体問題を多くの一電子問題として解くことができる。密度汎関数理論に基づく計算は、系を基底状態とした前提のもとで計算される。

しかし、密度汎関数理論では交換相関エネルギー E_{XC} が電荷密度の汎関数で記述できるということしか主張しておらず、具体的な形は与えられない。そこで、実際の計算に応用するためには近似が必要となる。近似方法には、相関ポテンシャル V_{XC} を ρ (**r**)だけの関数で表す LDA(局所密度近似)や ρ (**r**)の微分項まで考慮した GGA(一般化された密度勾配近似)[14]、グリーン関数を用いた GW 近似[15]などが考えられている。GGA は LDA と同様にバンドギャップエネルギーが過小評価されてしまうが、系の凝集エネルギーなどの精度が LDA から改善されているという特徴がある。また、GW 近似ではバンドギャップ値を精密に求められるが、計算にかかる時間が膨大である。

2.3.3 SCF(Self Consistent Field)

第一原理バンド計算ではシュレディンガー方程式を Fig. 2-5 のようなセルフコンシステントで解き、密度汎関数法では汎関数に電荷密度ρを用いて計算する。最初に適当なρを与え、計算することにより新たなρが導出できる。これを繰り返していくとρがあまり変化しなくなり、ある値に収束していく。そしてρ_{new}とρ_{old}が等しくなったところで計算は終了する。しかし実際には完全一致することはなく、収束条件をあらかじめ決めておき、$\left|\rho_{new}-\rho_{old}\right|$がその決めた値以下になったところで計算を終了する。第一原理バンド計算において、このようにポテンシャルを決定する方法を SCF と呼ぶ。この計算により導出された値をもとにバンド図や状態密度、光学定数などを導出することができる。

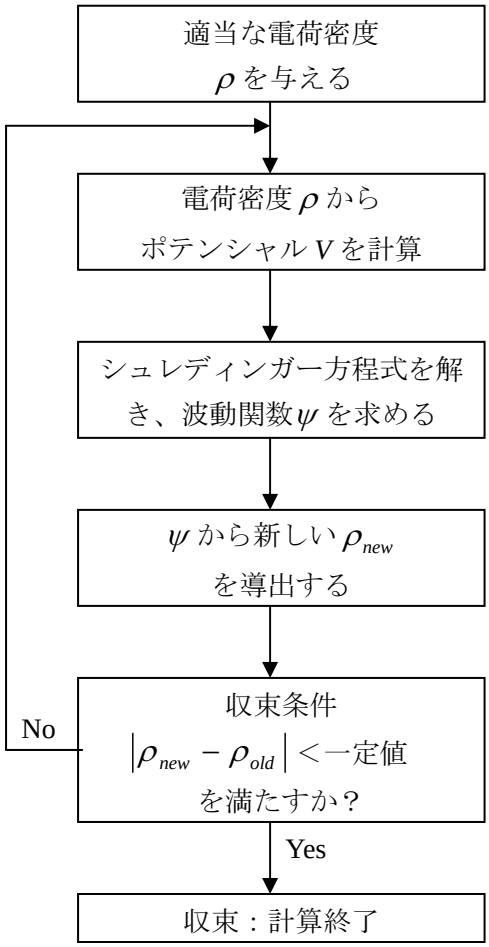


Fig. 2-5 第一原理バンド計算のフローチャート

2.4 XRD（X-Ray Diffraction）

物質に X 線を照射すると、X 線は原子にあたり散乱する。しかし結晶のように規則的な構造がある場合、決められた方向だけ強めあう回折現象が起こる。これは原子の配列は三次元的であるので、Fig. 2-6 のように反射は特定の入射角のときにしか起こらなくなる。この X 線回折を用いることで試料に含まれる化合物やその結晶構造､格子定数などを知ることができる。

結晶は原子の並んだ面が一定の間隔で重なっているものと見なされ、その間隔を d とする。Fig. 2-8 のように原子面に波長 λ の X 線が原子面と角 θ をなして入射するとする。そのときはまず一枚の原子面についてみると、反射角が入射角に等しければ各散乱波の位相はそろっており、波は互いに強めあう。次に異なった面により鏡面反射を受けた波の間の干渉を考えてみる。異なった面による散乱波は隣合う面からの散乱波の光路差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しい場合、位相が強めあい回折が起こる。これを Bragg 条件といい次式のようになる。

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (2\text{-}18)$$

この式の θ をブラッグ角、n を反射の次数という。

測定に用いたディフラクトメーターはこの Bragg 条件を応用したもので、試料に X 線を照射し、その試料を中心とした円周に沿って計数管を回転させ、X 線強度の検出を行う。そしてその X 線強度を計数管の角度 2θ の関数として記録し、その回折曲線からわかる回折角度や半値幅などを通して結晶の評価を行う。回折角は定性分析の格子定数を、半値幅は結晶性をそれぞれ反映している[16]。

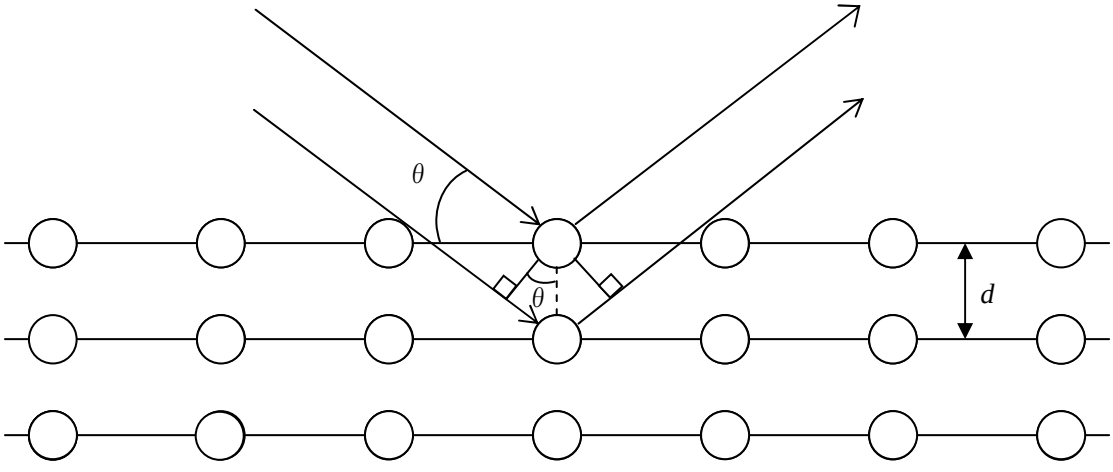


Fig. 2-6　Bragg 反射の概略図

2.5 ラマンスペクトル測定

2.5.1 ラマン分光法

1928 年 Raman らによって、光が気体、液体及び固体によって散乱されるとき、その散乱光の中に入射光の波長と異なる散乱光があることが発見された、これをラマン散乱と呼ぶ。入射光とラマン散乱光との波長差は散乱させた物質に固有のものであるため、ラマン散乱を用いて物質の解析が可能である。

入射光と散乱光の波長が異なるということは、光と物質の間でエネルギーのやり取りが行われたということになる。[17-20] 光の量子論では、振動数νを持つ光は Einstein の関係式

$$E = h\nu \tag{2-19}$$

で与えられるエネルギーEを持つフォトンと見なす事が出来る。つまり散乱現象は入射したフォトンと分子との衝突であると考える事が出来る。

今、入射光の振動数をν_0、散乱光の振動数をν_1、入射前の分子のエネルギー準位を E_0 ラマン散乱を起こした後のエネルギー準位を E_1 とすると散乱前後のエネルギー保存側から

$$E_0 = h\nu_0 = E_1 + h\nu_1 \tag{2-20}$$

という関係が成り立つ。さらにこの式を

$$E_1 - E_0 = h(\nu_0 - \nu_1) = h\nu_R = hc\tilde{\nu}_R \tag{2-21}$$

と書き換えたとき、周波数の差(ν_R または$\tilde{\nu}_R$)をラマンシフトと呼ぶ、このシフトは分子のエネルギー準位の遷移が振動状態の変化に依存するものである場合、100～4000 cm^{-1} 範囲になる。実際、入射光(周波数ν_0)が物質に照射されると二種類の散乱が生じる。一つは周波数入射光と等しくν_0であるレイリー散乱、もう 1 つは周波数が$\nu_1 = \nu_0 \pm \nu_R$に変化するラマン散乱である。ラマン散乱のうち周波数が$\nu_0 - \nu_R$の方をストークス散乱、周波数が$\nu_0 + \nu_R$の方をアンチストークス散乱と呼ぶ。

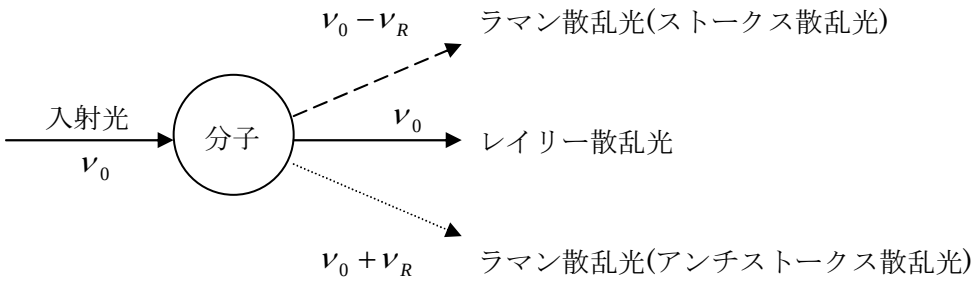


Fig. 2-7 レイリー散乱とラマン散乱

ラマン散乱は、光による電磁気の電気ベクトルによって生じた分子の誘導分極に基づく、古典論に基づいてラマン散乱を考えてみる。

ある分子の位置に電場 E が発生しているとき、この分子の誘起双極子モーメント P は

$$P = \alpha E \tag{2-22}$$

と表される。このとき α を分極テンソルという。この式を成分表示すると、

$$\begin{pmatrix} P_X \\ P_Y \\ P_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{pmatrix} \tag{2-23}$$

となる。

この分子が振動数 ν_R の周期運動(回転、振動、電子の運動)をしているとすると、分極テンソルの各成分も振動数 ν_R で変化することになる。つまり、

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi\nu_R t \tag{2-24}$$

と書くことができる。ここで α_0 は時間に依存しない成分、α_1 は振動数 ν_R で時間変化する成分の振幅とする。更に、

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \tag{2-25}$$

と電場 E が周波数 ν_0 で時間変化しているとすると、双極子モーメント P は

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}\alpha_1 E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_R)t + \frac{1}{2}\alpha_1 E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_R)t \tag{2-26}$$

となる。

この式は、P が振動数 ν_0 で変動する成分と振動数 $\nu_0 \pm \nu_R$ で変動する成分があることを示している。周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は自らと等しい振動数の電磁波を放出する。(電子双極子放射)つまり物質に入射光(周波数 ν_0)が照射された時、入射光と同じ周波数 ν_0 の散乱光(レイリー散乱)と周波数の異なる散乱光(ラマン散乱)が生じる事がわかる。この式において、第二項はアンチストークス散乱($\nu_0 + \nu_R$)、第三項はストークス散乱($\nu_0 - \nu_R$)に対応する。この式ではストークス散乱光とアンチストークス散乱光の強度が同じであることを表しているが、実際はストークス散乱光の方が強い強度をもつ。散乱光の強度は、入射光のエネルギーのやり取りをするエネルギー準位(E_0)にいる分子の個数の多さに比例する。あるエネルギー準位置に分子が存在する確率は、ボルツマン分布に従うと考えると、より低いエネルギー準位にいる分子のほうが多い。よって分子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が、分子がエネルギーの高い状態から低い状態に遷移するアンチストーク散乱より、起きる確立が高く、その為散乱強度が大きくなる。

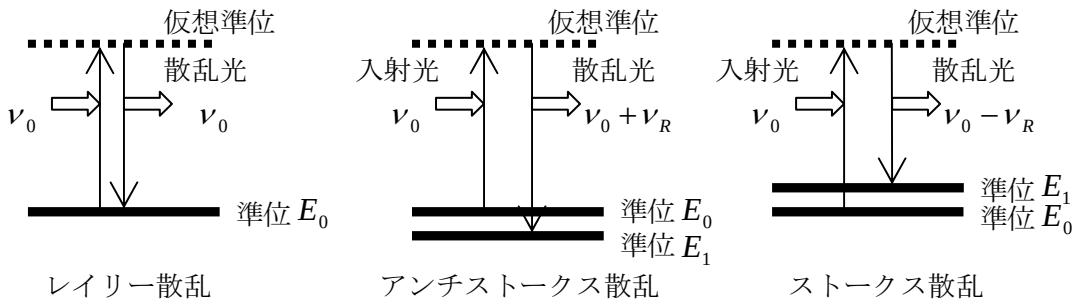


Fig. 2-8　エネルギー準位

2.5.2　実験系

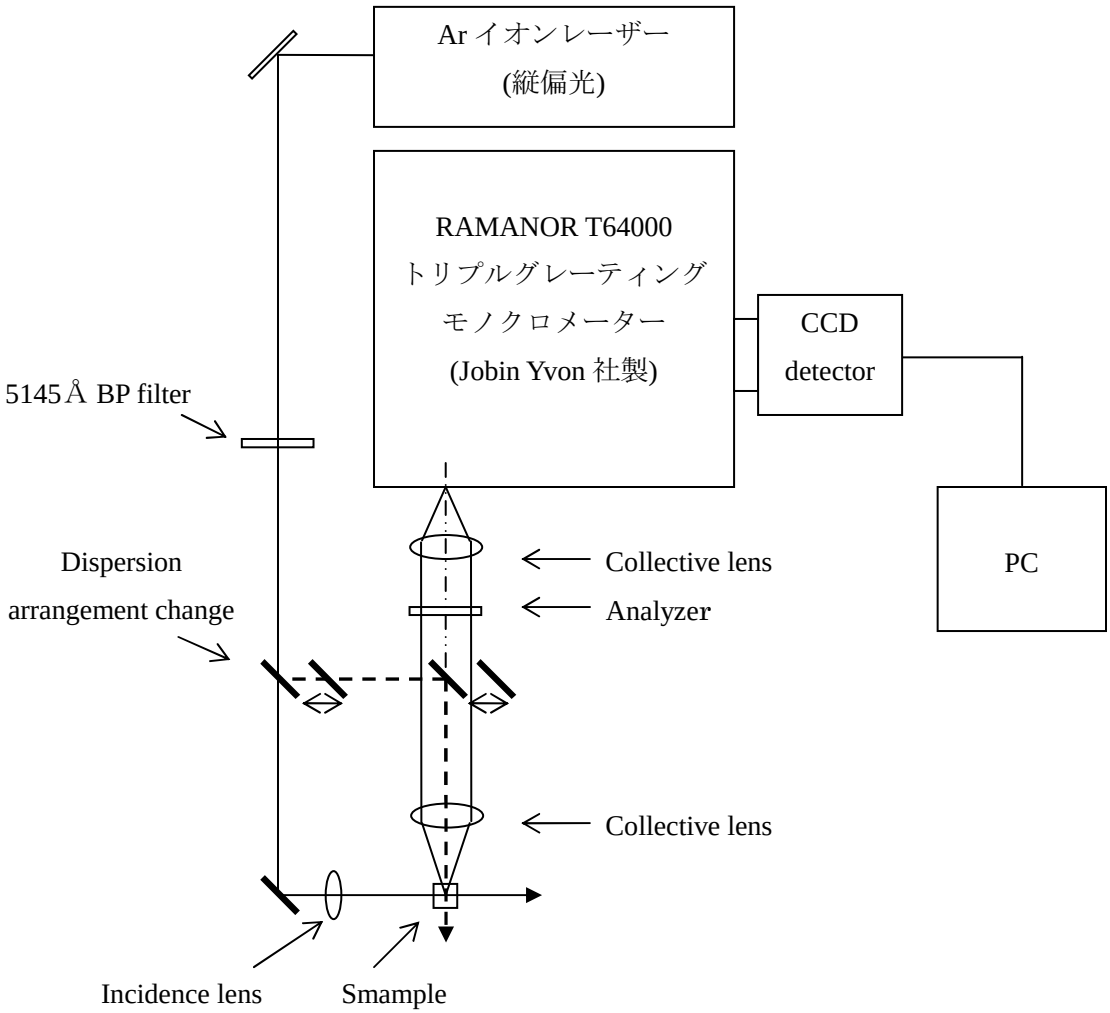


Fig. 2-9 ラマンスペクトル測定の実験系

励起光源は Ar イオンレーザーの波長 5145Åを使用した。試料によって散乱された光に偏光をかけ、分光器(Jobin Yvon 社、T64000 トリプルグレーティングモノクロメータ)により分光を行い、散乱光の波数シフトと強度を測定した。測定は大気中、室温で行った。

2.6 LabVIEW による光学測定装置の制御

2.6.1　はじめに

今年度より光学測定に用いる分光器、クライオスタットを新しく導入するために、NATIONAL INSTRUMENTS 社が提供している、LabVIEW 2011 を用いてバーチャルインスツルメンツ（VI）を製作し各装置の制御を行った。具体的には、分光器の波長移動、温度コントローラの設定、ロックインアンプの操作やディテクターからの信号の読み取りをコンピューターで制御すること、そしてこれらを組み合わせて各光学測定を全自動で測定できるように VI を製作した。またこれらの VI を実際に本研究での光学測定に用いている。

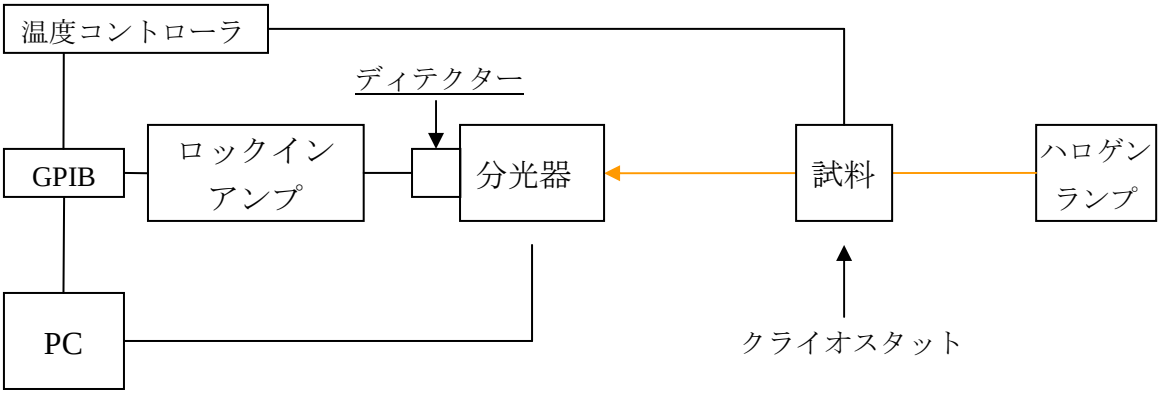


Fig. 2-10 光学系の図

ロックインアンプ	エヌエフ回路設計ブロック株式会社製　5610B
分光器	HORIBA 製　MicroHR
温度コントローラ	SCIENTIFIC INSTRUMENTS 製　M9700
インターフェース制御装置	GPIB, GPIB-US

Table 2-2　制御装置一覧

2.6.2　LabVIEW とは

LabVIEWとは、多くの技術者や研究者によって高度な計測/テスト/制御システムの開発に使用されているグラフィカルプログラミング環境である。最新のC、BASIC、ナショナルインスツルメンツのLabWindows/CVI などの開発環境とよく似たプログラム開発環境であるが、LabVIEW とこれらのアプリケーションとの間には、重要な相違点がある。他のプログラミングシステムではテキストベースの言語を使用してコード行を作成するのに対し、アイコンとワイヤーを使用するフローチャートに似た直感的なインターフェースが特徴である。LabVIEW には、データ収録、GPIBとシリアル計測器の制御、データ解析、データ表示、データ記憶などのためのライブラリがあり、多数のハードウェアデバイスとの統合が可能で、その全てを使ってVIを作成する事ができる。 [21]

2.6.3　制御

温度コントローラ、ロックインアンプとの通信は GPIB-USB インターフェイスを、分光器との通信は USB インターフェイスを用いて行った。各装置への命令は各社が提供している計測器ドライバーやプログラムコードを参考にして行った。

実際の測定の流れを Fig. 2-11 に示す。まず試料が置かれているクライオスタット内の温度を温度コントローラで設定し、温度が安定したところで測定に入る。次に分光器の波長を設定した波長まで動かす。その後ディテクターで得られた信号をロックインアンプを通して読み取り、平均を取った後 PC に記憶する。これを設定されている波長分繰り返し行い、終了したらファイルに結果を保存する。その後他の温度が設定されている場合は①～④を繰り返す。設定された温度全ての測定が終わると VI を初期化し測定を終了する。

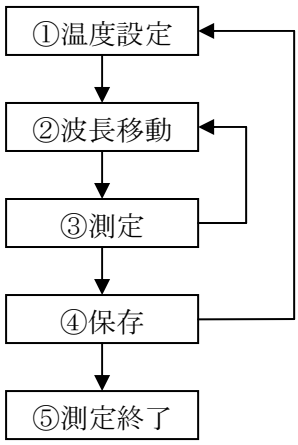


Fig. 2-11 測定フローチャート

2.6.4　GUI（Graphic User Interface）

まず、今回製作した GUI を Fig. 2-12(a), (b)に示す。また、プログラムコードを Fig. 2-13 に示す。

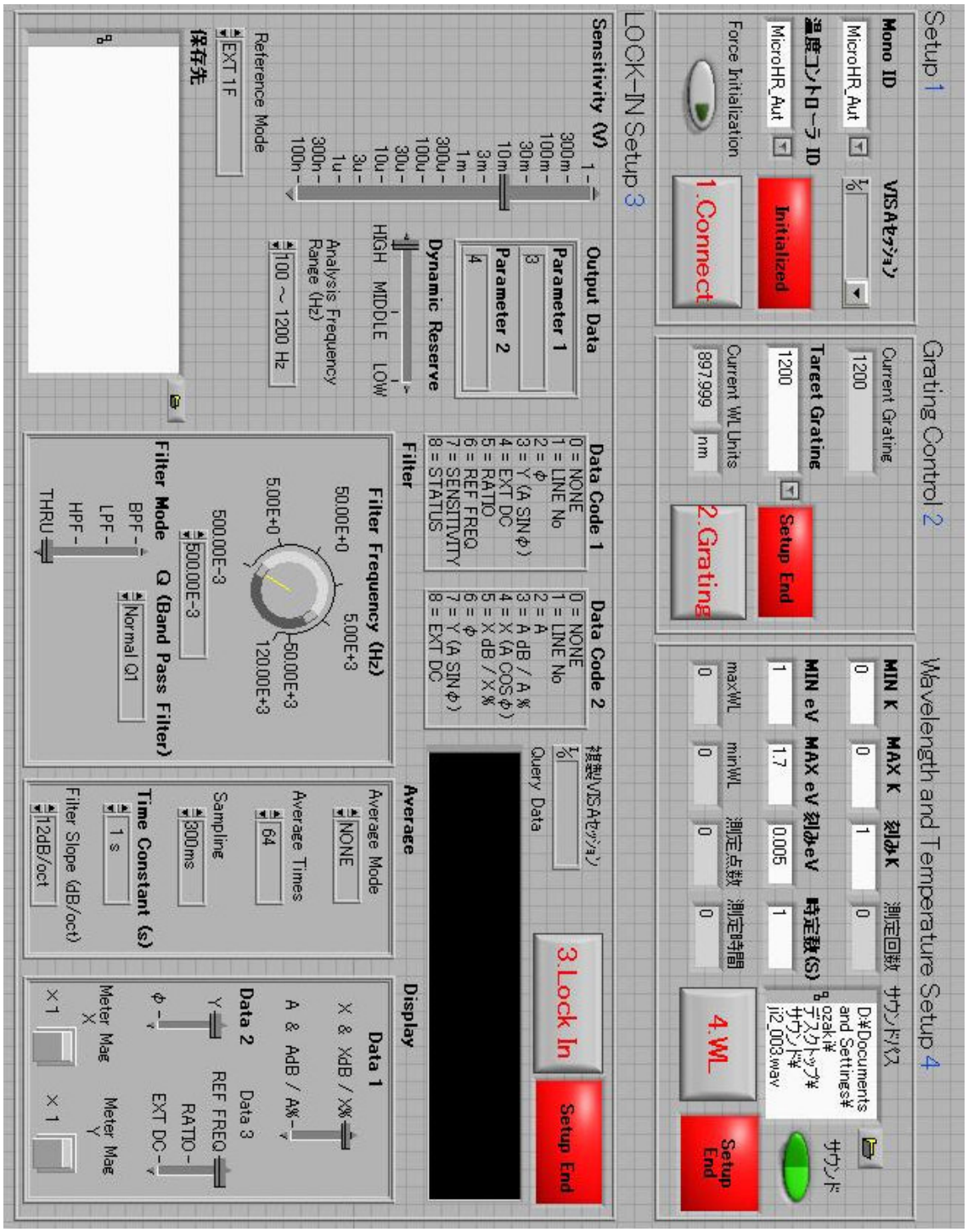


Fig. 2-12(a)　各種パラメータ入力 GUI

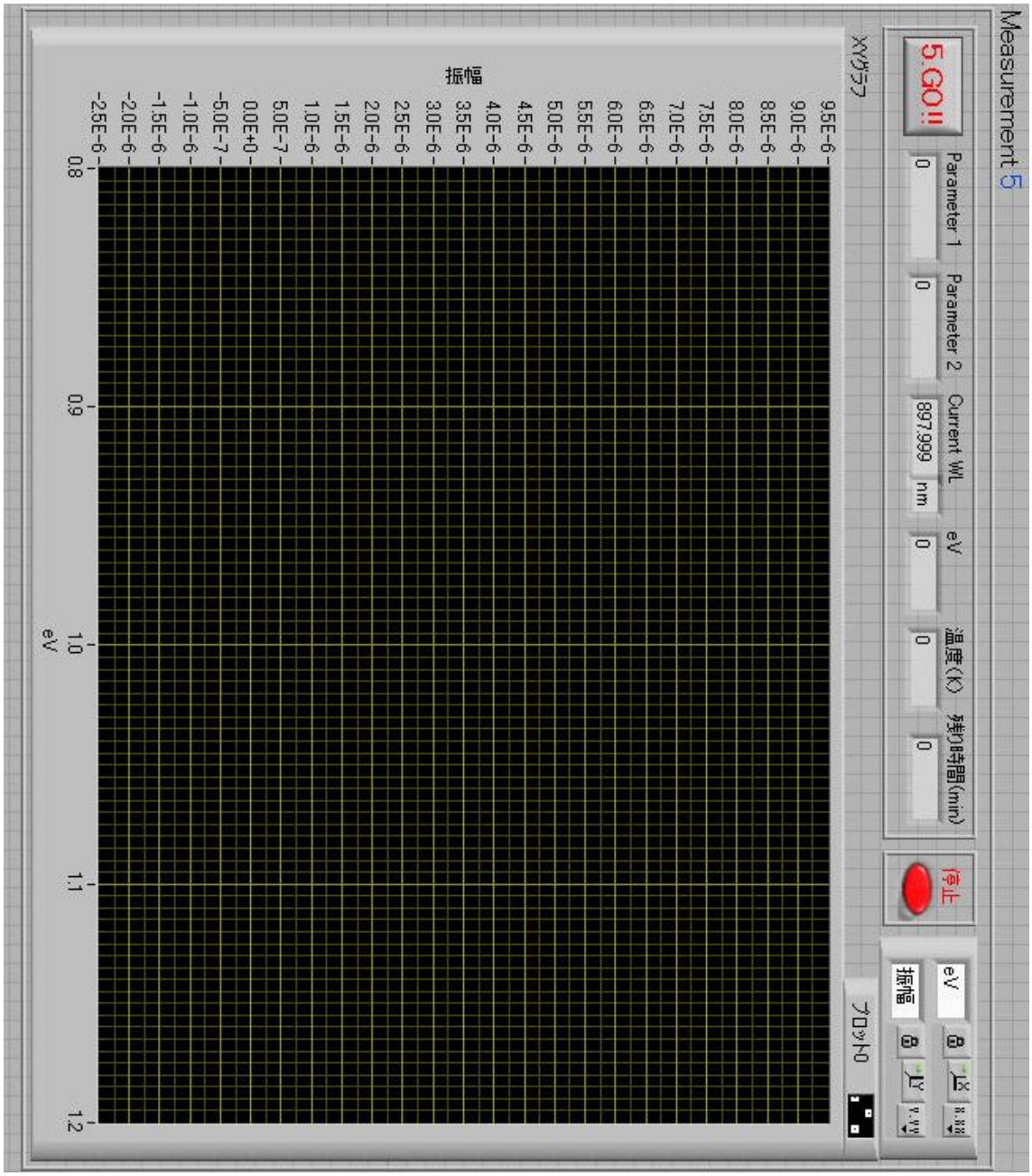


Fig. 2-12(b)　測定 GUI

次に、順に各項目について簡単に説明する。

1 Setup

ここでは、アドレスを指定して各装置を認識することができる。それぞれのアドレスは Table 2-3 に示す。また「Force Initialization」を押すと分光器を強制的に初期化することができる。ここでの設定が終了したら「Connect」ボタンを押すと装置を認識し初期化を行う。初期化が終了すると Initialzed が緑に点灯する。

装置名	アドレス
分光器	Micro HR Automated
ロックインアンプ	GPIB0::2::INSTR
温度コントローラ	GPIB0::15::INSTR

Table 2-3　各装置のアドレス

2 Grating Control

ここでは、分光器のグレーティングの設定を行える。グレーティングの種類は 2 種類〔1200 本-500 nm〕、〔300 本-600 nm〕があり、プルダウンメニューから選択できる。グレーティングを選択したら、「Grating」ボタンを押すと分光器のグレーティングが変わり、終了すると「Setup End」が緑色に点灯する。

3 Lock-In Setup

ここでは、ロックインアンプの各種パラメータの設定と測定データの保存先の指定を行える。測定したい値の設定は「Data Code 1」、「Data Code 2」を参照しながら、「Output Data」に入力する。またその他の値も設定を行った後、「Lock-In」ボタンを押すとロックインアンプに値が送られ設定される。設定が終了すると「Setup-End」が緑色に点灯する。ただし、ロックインアンプの設定には多少時間がかかる。

4 Wavelength and Temperature Setup

ここでは、エネルギー範囲（波長範囲）、温度範囲、時定数、終了ベルの設定が行える。エネルギー範囲では範囲内の最高エネルギーと最低エネルギーを設定し、その間をどのくらいの間隔で刻んで測定するか設定する。また温度範囲も同じ用に最高温度と最低温度を設定し、どのくらいの間隔で刻んで測定するか設定する。また各設定値によって測定点の数や測定回数、だいたいの測定時間が表示される。時定数の値はロックインアンプで設定した値と同じものを設定する必要がある。終了ベルについては、測定が終了した際に音で知らせてくれ、その ON/OFF 設定や音データの設定が行える。それらの設定が終了したら、「WL」ボタンを押すことで測定条件が設定される。設定が終了すと「Setup End」が緑色に点灯する。

5 Measurement

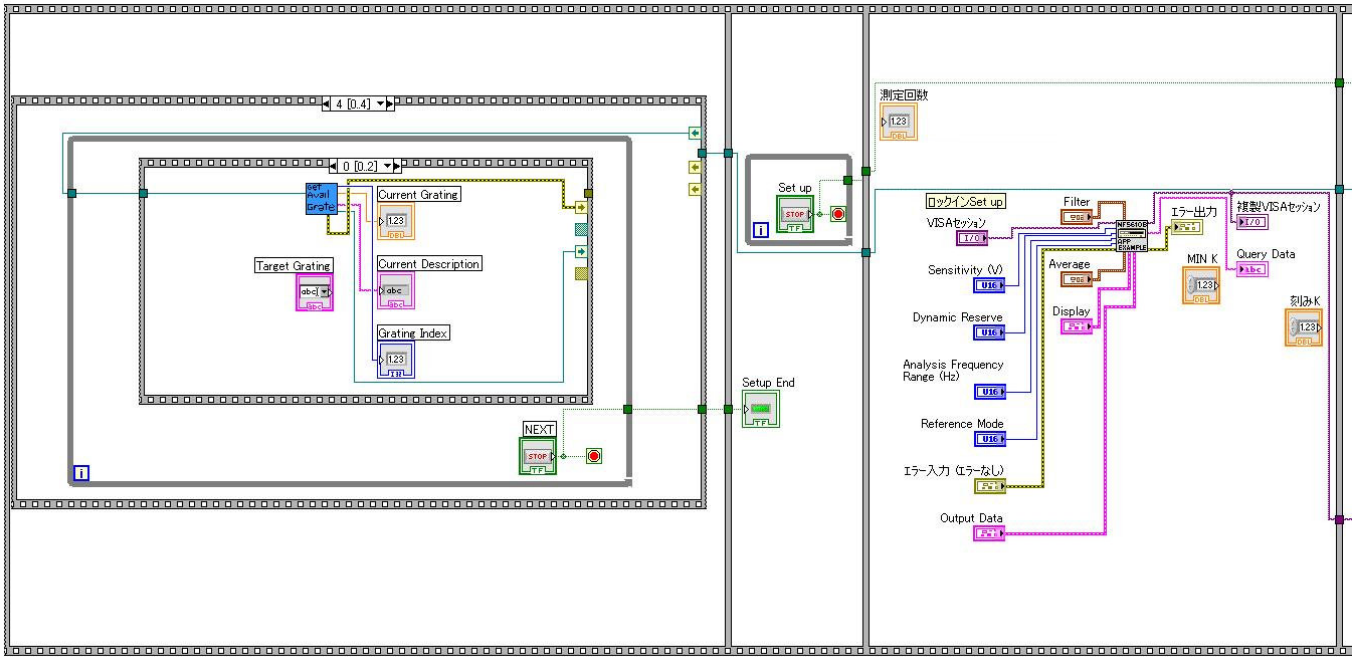
ここでは、「Go」ボタンを押すことで測定が開始される。測定中は測定値、現在の波長、エネルギー値、温度、残り時間が表示され、グラフにはリアルタイムで測定データがプロットされる。また途中で測定を終了させたい場合は「停止」を押すと終了する。全ての測定が終わると測定結果を保存し、それぞれの緑色のランプが赤色に初期化され終了する。

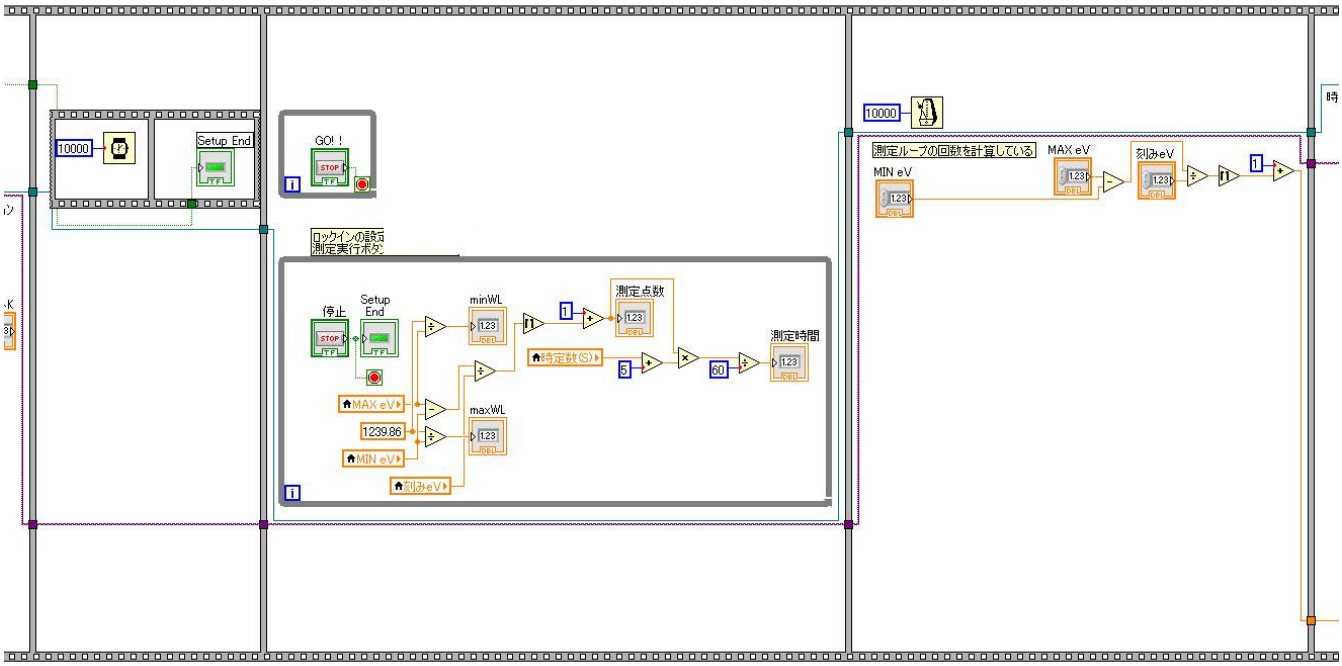
上記の各項目を順番通りに行うことでスムーズな測定が行える。保存データは各温度ごとに分けられ、指定したファイル名の後に温度が記載される。またファイルの中身については 1 列目に波長、2 列目にエネルギー値、3 列目に parameter 1、4 列目に parameter 2 が記載される。

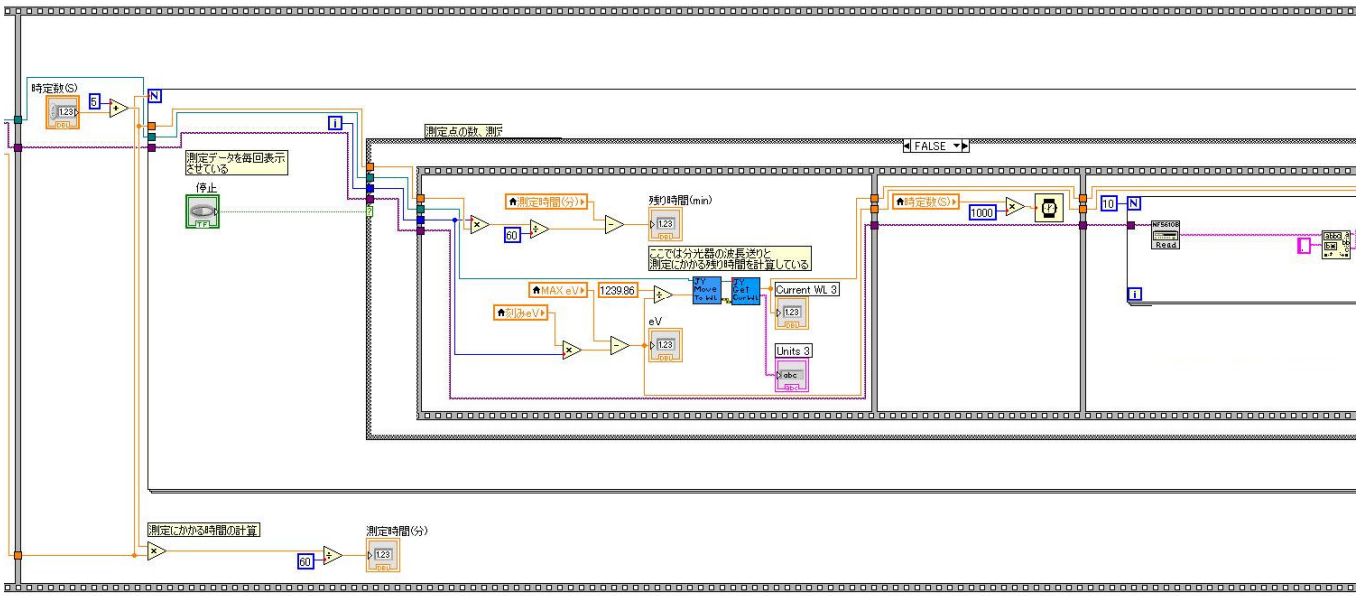
今後の課題

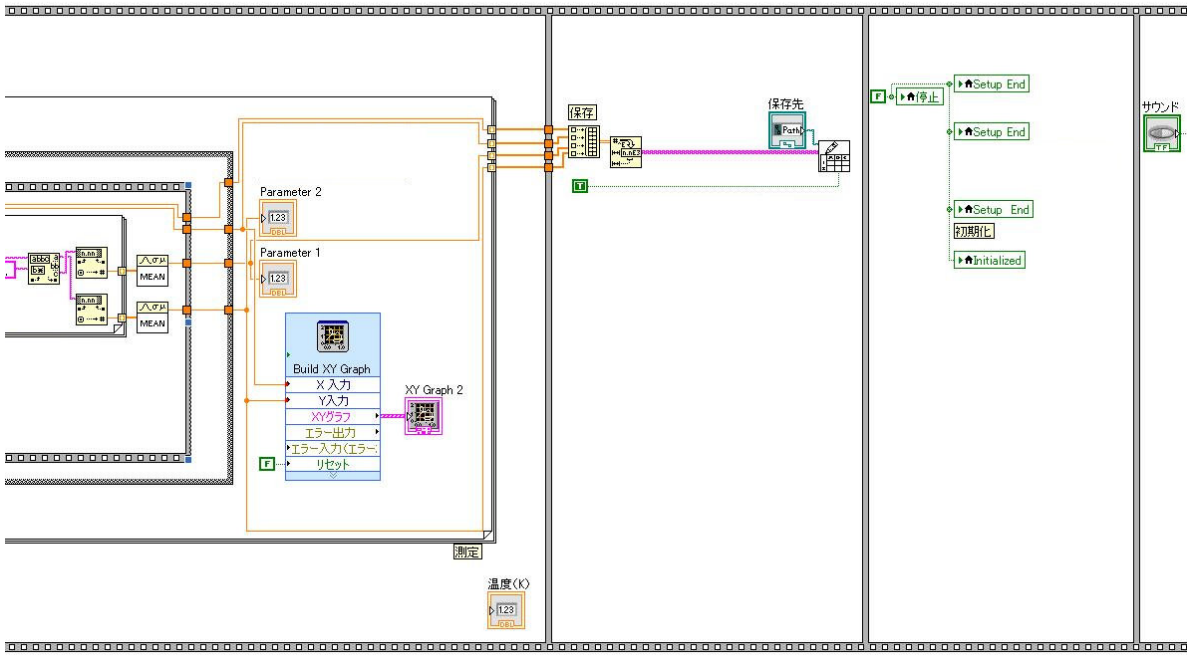
現在の問題点としては、この VI が Windows XP でしか動作せず Windows 7 では動作しないことである。原因としては分光器制御に用いる計測器ドライバーが Windows 7 に対応していないためだと考えられる。

また、各項目の設定を完了してしまうと測定を終わらせるまで完了した項目が訂正できない問題がある。これはシーケンス制御を基本としてプログラムを作製しているためで、プログラムのさらなる工夫が必要であり、今後の課題である。


4 [0..4]
0 [0..2]
Current Grating
Target Grating
Current Description
Grating Index
NEXT
Setup End
Set up
測定回数
ロックインSet up
VISAセッション
Sensitivity (V)
Dynamic Reserve
Analysis Frequency Range (Hz)
Reference Mode
エラー入力 (エラーなし)
Output Data
Filter
Average
Display
エラー出力
MIN K
Query Data
刻みK
複製VISAセッション


10000
Setup End
GO !
ロックインの設定
測定実行ボタン
停止
Setup End
minWL
maxWL
MAX eV
1239.86
MIN eV
刻みeV
測定点数
測定時間
測定時間(S)
5
60
測定ループの回数を計算している
MAX eV
MIN eV
刻みeV


時定数(S)
測定データを毎回表示させている
停止
測定点の数 測定
FALSE
測定時間(分)
残り時間(min)
ここでは分光器の波長送りと測定にかかる残り時間を計算している
MAX eV
1239.86
残りeV
eV
Current WL 3
Units 3
1000
10
Read
測定にかかる時間の計算
60
測定時間(分)


Parameter 2
Parameter 1
MEAN
MEAN
Build XY Graph
X 入力
Y入力
XYグラフ
エラー出力
エラー入力(エラー
リセット
XY Graph 2
測定
温度(K)
保存
保存先
Path
停止
Setup End
Setup End
Setup End
初期化
Initialized
サウンド

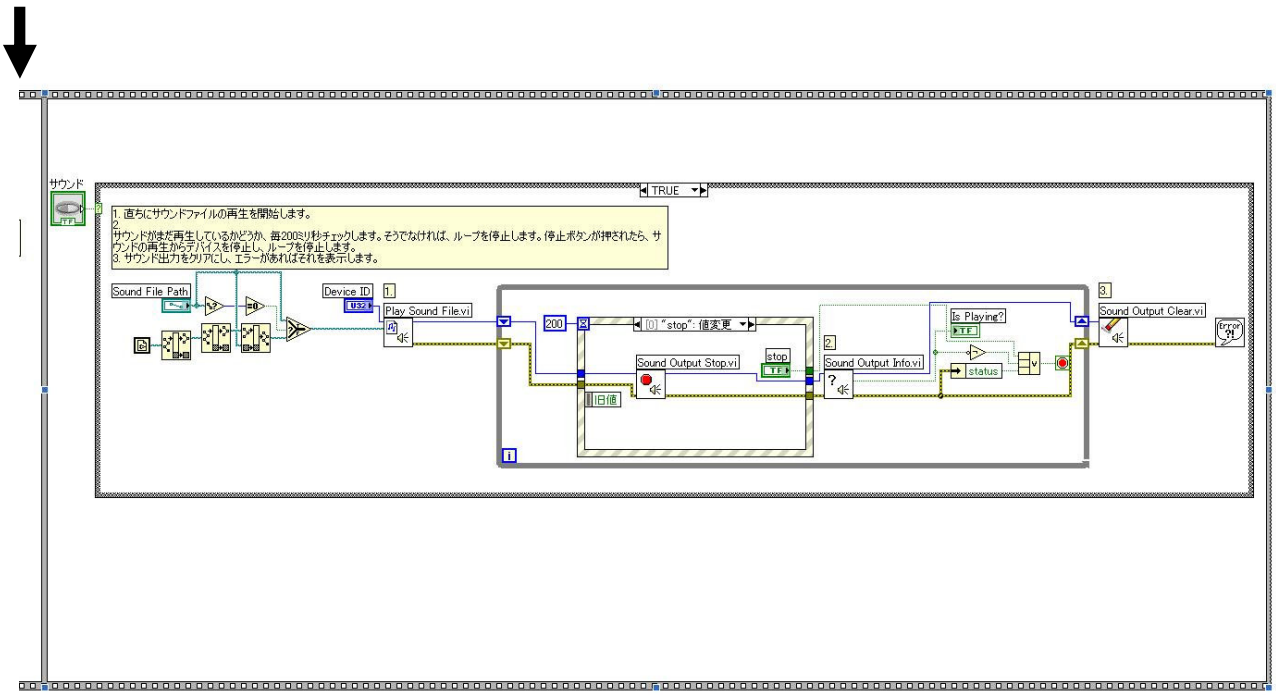


Fig. 2-13 制御ソフトのプログラムコード

参考文献

[1] 藤原祐之, 分光エリプソメトリー, 丸善, (2003).

[2] 川端州一, 応用物理, **57,** 1868 (1988).

[3] 安達定雄, 応用物理, **62**, 1197 (1993).

[4] 株式会社溝尻光学工業所, 自動エリプソメータ DVA-36VW-A 本体機構部取扱説明書.

[5] S. Adachi, *Optical properties of crystalline and amorphous semiconductors, materials and Fundamental principles*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (1999).

[6] Harland G. Tompkins, *A User's Guide to ellipsometory*, Academic Press, Boston, (1993).

[7] 河東田隆, 半導体評価技術, 産業図書, (1989).

[8] 松澤剛雄, 高橋清, 斉藤幸喜, 電子物性, 森北出版(1995).

[9] 和光信也, 固体の中の電子, 講談社サイエンティフィック(1993).

[10] 小口多美夫, バンド理論, 内田老鶴圃.

[11] 山本武範, 濱田智之, 山崎隆浩, 岡本政邦, 大野隆央, 宇田毅, 第一原理シュミュレータ入門, アドバンスソフト, (2004).

[12] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).

[13] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

[14] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **55**, 1665, (1985).

[15] M.S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).

[16] 高良和武, 菊田惺志, X 線回折技術, 東京大学出版会, (1979).

[17] R. A. Alberty. / 物理化学(下), 東京化学同人.

[18] P. W. Atkins. / 物理化学(下), 東京化学同人.

[19] 濱口宏夫, 平川暁子/ ラマン分光法, 学会出版センター.

[20] 尾崎幸洋, ラマン分光法, アイピーシー出版.

[21] 日本ナショナルインストラメント株式会社.

第 3 章　試料の作製

3.1 結晶成長

3.1.1　結晶成長法

半導体結晶を育成する方法については、融液成長、気相成長、溶液成長のように主に 3 つある。融液成長法では、原料の混合物がすべて融解し凝固することにより結晶を得る方法である。工業的なシリコン単結晶の引き上げ成長などもこれにあたる。

この融液(メルト)からの結晶成長には、チョクラルスキー法（融液引き上げ法)、ブリッジマンーストックバーガー法、ゾーンメルト（帯融液）移動法などがある[1]。そのなかで、ブリッジマンーストックバーガー（Bridgman-Stockbarger）法は、るつぼ容器内の融体を一端から徐々に凝固（結晶化）させる方法で、るつぼ全体の単結晶を得ることが可能である。また、一旦育成条件が確立しさえすれば全自動で育成できるので、生産性はよい。その分結晶成長中は内部が観察できないため、すべて終わってからでないと結晶の評価はできず、やり直しもきかない。

Brigman が用いた方法を Stockberger が改良し、細部に工夫と改善をしたものが今日生産に実用化されている。垂直ブリッジマン（vertical Bridgman）法で温度分布を維持しながら温度を降下させる VGF（vertical gradient freezing）法は半絶縁性 GaAs や InP などの化合物半導体結晶の製造に実用になっている。

3.1.2　垂直ブリッジマン法による結晶成長

本研究では、温度勾配のついた炉の中で、アンプル内で溶融した溶液を除々に下げることで単結晶を育成する垂直ブリッジマン法で結晶成長を行った。

今回、結晶成長に用いた垂直ブリッジマン炉(電気炉)は、アルミナの炉心管の周りにカンタル線を巻き、熱源とした電気炉である。この電気炉は両端の温度が中心部に対して極端に下がらないように、炉心管にカンタル線を巻く際に、両端の部分が中心よりも密になるようにした。さらに、この炉は、対流によって上部の温度が高くならないように下部の方が密になるようにカンタル線を巻いてある。炉心管の周りには温度制御用の熱電対を石英管に入れて取り付け、保温性を高めるためにアルミナセメントを塗ってある。この周りをグラスウールで埋め、さらにその周りを金属板でカバーしてある。温度制御には温度コントローラ（EUROTHERM 社製）を用いている。電気炉の概略図と温度分布を Fig. 3-1 に示す。

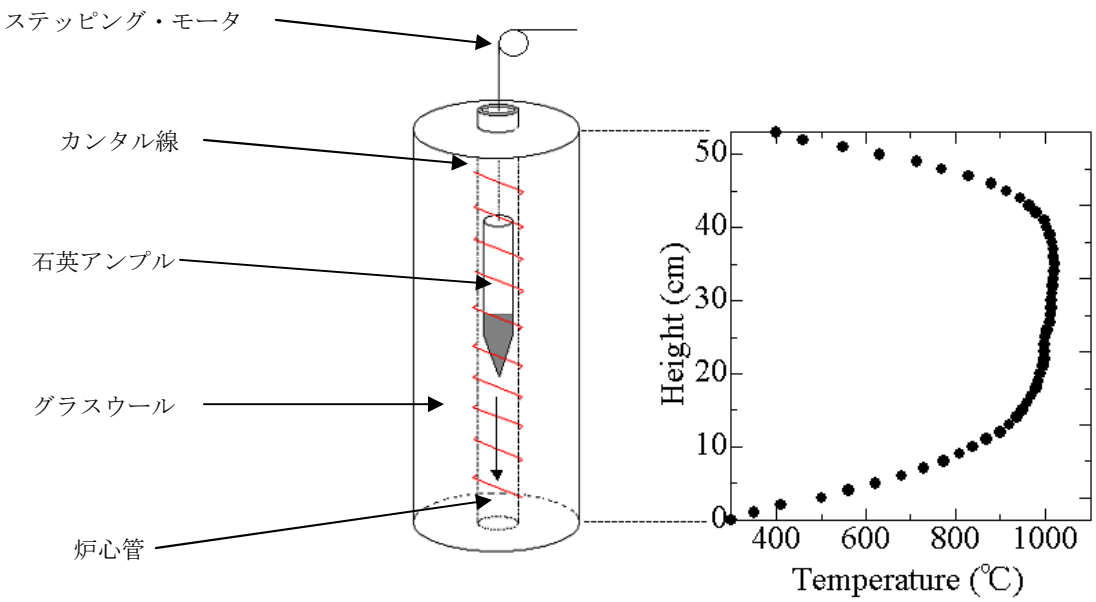


Fig. 3-1 垂直ブリッジマン炉の略図と温度分

3.2 $Cu_2ZnSnSe_4$ 結晶の作製

3.2.1 石英管の処理及びアンプルの作製

石英管の処理方法を以下に示す。

- 内径約 5.5 mm、肉厚約 1.0 mm の石英管の先端を円錐状にガスバーナーで加工した。
- 加工した石英管内を トリクロロエチレン、アセトン、メタノール、脱イオン水、メタノールの順でそれぞれ 5 分間脱脂洗浄を行った。
- 十分乾燥させた石英管は、結晶成長時の石英ガラスとの反応を防ぐためカーボンコートを施した。
- カーボンコートした石英管は未反応物質を除去するため、トリクロロエチレン、アセトン、メタノールによって洗浄した。
- Sn は塩酸：エタノール＝1：20 の溶液で 30 秒ずつエッチングした。
- それぞれの元素を化学量論的に秤量し、できるだけ均一にアンプル内におさめた。
- 試料の入った石英アンプルは~10^{-6} Torr にて真空封じした。

3.2.2　カーボンコート

- 三方コックを用いて一方をアンプル用石英管、一方をロータリーポンプ、残りをアセトンを入れた石英管につないだ。
- 1000℃に設定した電気炉に石英管アンプルを設置した。
- 三方コックをポンプと石英管アンプルが繋がるようにして石英管内を真空に引いた。
- 石英管内が真空に引けたら、アセトンの容器と石英管が繋がるようにしてコックをひねり、気化したアセトンを石英管内に飛ばした。
- アセトンの揮発性と電気炉の熱で分解させることでカーボンのみを石英管内にコーティングさせた。
- 真空に引くこととアセトンの揮発を交互に行い、カーボンコートが透けなくなるまで繰返し行った。

3.2.3　結晶成長手順

用意したアンプルを電気炉内につるし、温度を上昇させる(15℃/h)。それぞれの元素の各融点 Se 220.20℃、Sn 232.08℃、Zn 419.68℃、において、十分に溶解させるためにその温度を 12 時間保持した。その後、Cu の融点 1084.6℃より高い 1150℃で 36 時間保持し結晶を成長させた。そして段々温度を下げていき 900℃になった所で、電気炉の温度勾配を適当な温度にするためにステッピングモータのスイッチを入れて、除々にアンプルを降下させて育成した。結晶の成長スピードは~1.0 cm/day、電気炉の温度勾配は~25℃/cm である。Fig. 3-2 に $Cu_2ZnSnSe_4$ の結晶成長の温度設定を示す。

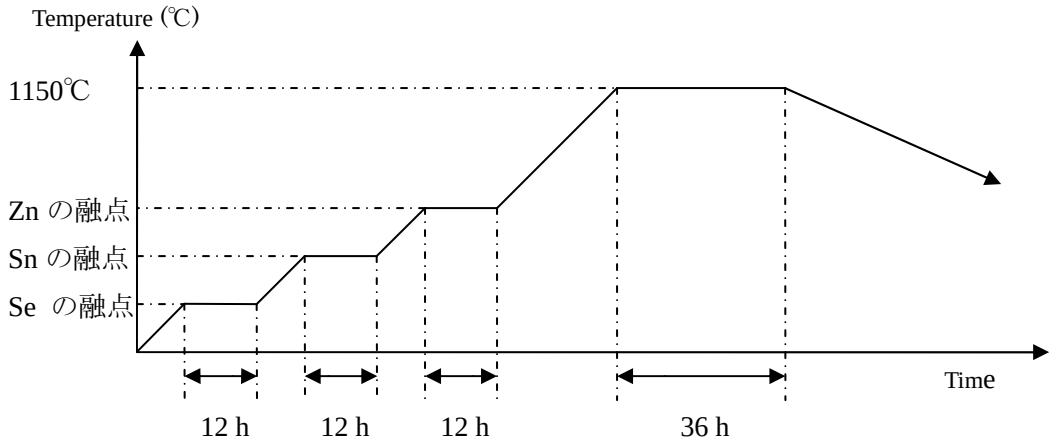


Fig. 3-2　$Cu_2ZnSnSe_4$ の結晶成長の温度設定

3.3 試料の表面処理

3.3.1　試料の表面状態と光学特性

作製した試料を光学測定する際に、試料に当てた入射光からその表面状態によって予期しない光を検出してしまっては都合が悪い。そのため試料の表面は出来るだけフラットであり且つ鏡面に磨かれていると良い。特にエリプソメトリー測定においては試料の表面酸化膜やミクロなラフネスに大きく影響を受ける測定方法なので、細心の注意をもって表面を整える必要がある。以下に行った処理について述べる。

3.3.2　鏡面研磨

鏡面研磨の手順を以下に示す。

1. 育成した結晶をワイヤーソウにより切断し平板状にした。
2. サンドペーパーで表面を研磨して表面を平らにした。（600 番→1200 番→1500 番）
3. 研磨用パッド上で 0.3 μm アルミナパウダー（Al_2O_3）で手研磨を行った。
4. 研磨用パッド上で 0.1 μm アルミナパウダーで手研磨を行った。
5. 研磨作業のときに試料を固定するのに用いた樹脂を、トリクロロエチレン→アセトン→メタノールの順で超音波脱脂洗浄により除去した。

3.3.3　ケモメカニカルポリッシュ

ケモメカニカルポリッシュとは、研磨パッド上でエッチング液を垂らしながら試料の研磨を行うことによってエッチングによる化学的効果と研磨による機械的効果を同時に得る方法である。

本実験では、エッチング液としてブロム-メタノール混液を用いた。ブロム-メタノール混液は臭素をメタノールで 2500 倍に薄めたものである。ケモメカニカルポリッシュを行った後はメタノールによりリンスを行い、表面に付着した不純物を除去した。

3.5　アニールによる再結晶化

作製した試料を用いて光吸収測定を行ったところ光を透過しなかった。そこで作製した試料は非結晶になっているのではないかと考え、アニールを行い再結晶化を試みた。アニールは小型真空雰囲気炉を用いて行い、Table 3-1に示す条件で300-600℃の温度範囲を50℃刻みで行った。

アニール温度	300-600℃
アニール時間	3 h
雰囲気	窒素

Table 3-1　試料のアニール条件

アニールを行った結果、450℃以下では光の透過は見られなかったが500-550℃でアニールを行った試料では光の透過が観測された。また逆に600℃では光の透過が見られなかった。このことより、試料を500-550℃でアニールすることにより再結晶化が行われたと考えられる。以下に述べる光学実験では作製した試料を500℃でアニールを行ったものを用いて測定を行った。

3.4　XRD 測定による結晶の評価

結晶成長を行った結果、数十 mm^3 の結晶が得られた。また 500℃でアニールを行った結晶の一部をそれぞれ粉末にして XRD 測定を行った。その結果と PDF データとの比較を Fig. 3-3 に示す。観測されたそれぞれの回折ピークは全て $Cu_2ZnSnSe_4$ の PDF データと一致しており、作製した試料は $Cu_2ZnSnSe_4$ であることが確認できた。また他の数種類の物質の PDF データとの比較も行ったが、他の物質の混在は見られなかった。またアニール前後での XRD 測定結果に違いが見られなかった。Fig. 3-4 には XRD 測定結果の面方位を示した。

$Cu_2ZnSnSe_4$ の結晶構造については Kesterite 構造と Stannite 構造が存在すると考えられているが、両者の構造が極めてよく似ているため XRD 測定では判断できない。だが近年の研究では、実際の結晶中では両者の構造が混在しているとの報告もある。[4]

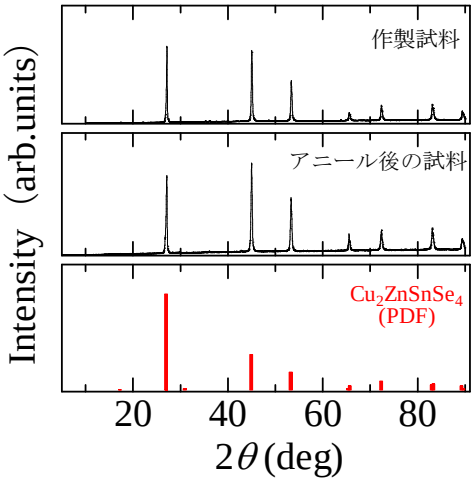


Fig. 3-3　$Cu_2ZnSnSe_4$ の XRD 測定結果と PDF データの比較

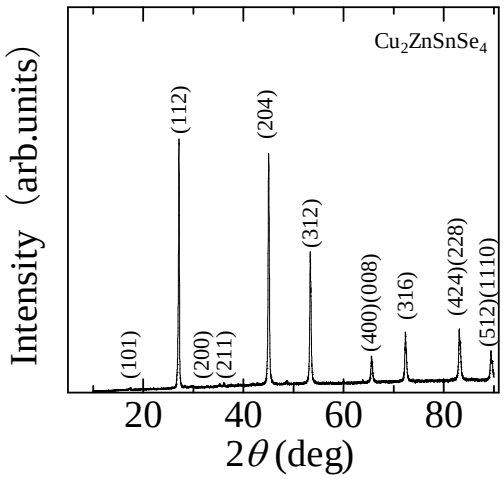


Fig. 3-4　$Cu_2ZnSnSe_4$ の X 線回折ピークとその面方位

3.5　ラマンスペクトル測定による結晶の評価

XRD と合わせて、光学測定を実際に行う試料を用いてラマンスペクトル測定を行い結晶の評価を行った。試料は片面を鏡面研磨してから行った。Fig. 3-5 に測定結果を示す。測定結果よりラマンスペクトルが参考データ①[5]に示す様な $Cu_2ZnSnSe_4$ 特有の 173 cm^{-1}, 196 cm^{-1}, 231 cm^{-1} にピークを示しており、測定試料は $Cu_2ZnSnSe_4$ であると確認できた。

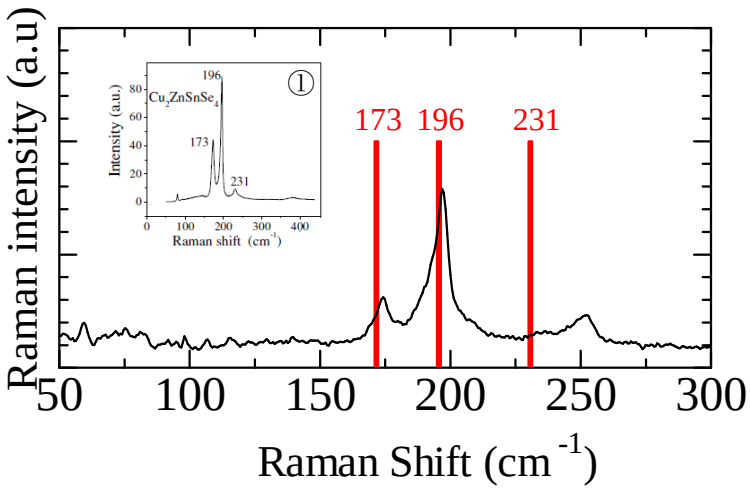


Fig. 3-5　$Cu_2ZnSnSe_4$ のラマンスペクトル測定結

参考文献

[1] 宮澤信太郎, メルト成長のダイナミック, 共立出版, (2002).

[2] 山本 信行, 新しい機能性半導体材料をめざして, アイピーシー出版部, (1990).

[3] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, and T. Takizawa, Jounal of Grystal Growth **208,** 416 (2000).

[4] S. Schorr, Solar Energy Materials and Solar Cell, **95**, 1482-1488 (2011).

[5] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, and E. Mellikov, Phys. Stat. sol. (a) **205**, 167-170 (2008).

第 4 章　$Cu_2ZnSnSe_4$ 半導体結晶の光学特性評価

4.1 光吸収測定

基礎吸収端 E_g 及びその温度依存性を調べるために、Table 4-1 に示す測定条件で光吸収測定を行った。試料は両面鏡面研磨を行い、厚さを d ~0.1 mm にした。厚さの測定にはレーザー顕微鏡を用いて測定を行った。

試料の厚さ	~0.1 mm
測定温度	20-300 K
測定範囲	0.85-1.10 eV
スリット幅	0.1 mm

Table 4-1　光吸収測定の測定条件

光吸収測定結果から、式（2-14）を用いて光吸収係数 α を計算した。計算に用いた反射率 R の値は SE 測定から得られた結果 R=0.27 を使用した。このようにして求めた光吸収係数の α を二乗した結果を Fig. 4-1 に示した。

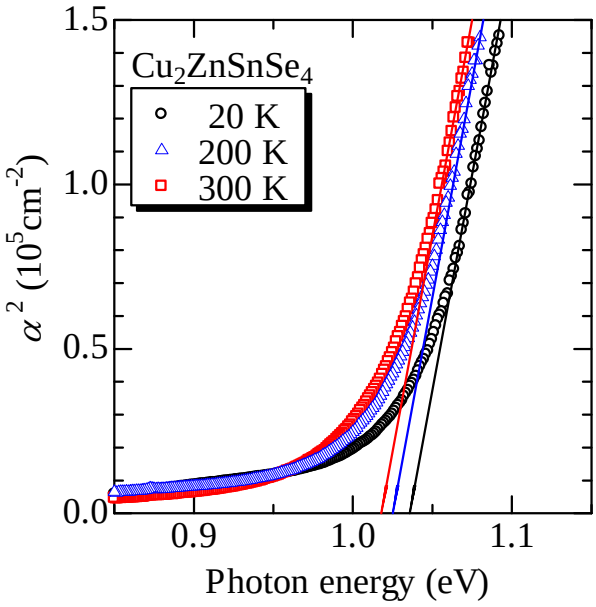


Fig. 4-1　α^2 のプロット

この図は以下の式で表すことができる。

$$\alpha(E_g) = A(E - E_g)^{1/2} \tag{4-1}$$

このエネルギー E に対する α^2 の依存性は、$Cu_2ZnSnSe_4$ が直接遷移型の半導体であることを示しており、Fig. 4-1 の α^2 のプロットに直線を引くことで E_g を求めた。また、E_g を温度に対してプロットした結果を Fig. 4-2 に示す。Fig. 4-2 より温度が上昇すると低エネルギー側にシフトしていくことがわかる。多くの半導体でも同じ様に温度上昇に対して低エネルギ

一側にしかシフトはせず、一部のカルコパイライト構造に見られる特異な依存性[1-7]は観測され無かった。このシフトの原因としては高温になることで電子-格子相互作用による影響が大きくなるためであると考えている。

20 K から 300 K の間では~0.02 eV シフトしており、温度が上昇するにつれシフト量も増えていった。また室温では禁制帯幅が~1.01 eV になることがわかった。今まで、$Cu_2ZnSnSe_4$ 半導体の禁制帯幅は~1.4 eV 程度と予想されていたが、近年の報告では禁制帯幅が~1.0 eV 程度という報告もされている。[8]

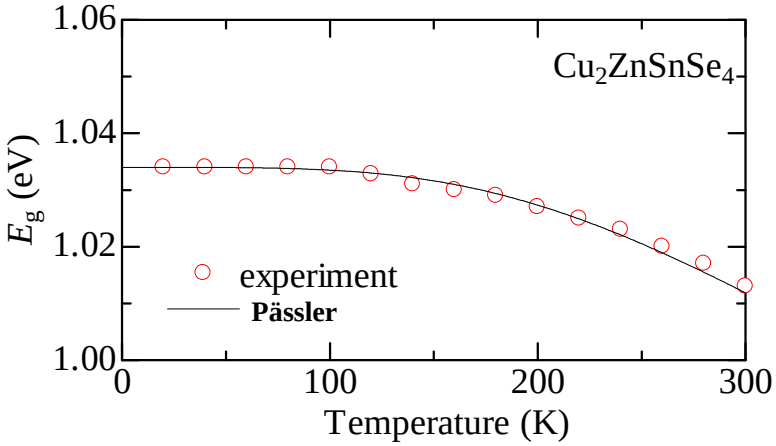


Fig. 4-2　E_g の温度依存特性

また、E_g の温度依存特性は以下の Pässler の式でフィッティングを行った。

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha_p \Theta_p}{2}\left[\sqrt[p]{1+\left(\frac{2T}{\Theta_p}\right)^p} - 1\right] \tag{4-2}$$

ここで、α_p は温度 T を無限にしたときの傾きの大きさ、Θ_p は平均フォノン温度に近似したものである。Pässler の式でのフィッティング結果も Fig. 4-2 に示す。また、フィッティングに用いた各パラメータを Table 4-2 に示す。

E_g(eV)	α_p(10^{-4} eV/K)	Θ_p(K)	p
1.034	0.23	450	4.0

Table 4-2　　Pässler のフィッティングパラメータ

4.2 分光エリプソメトリー（SE）測定

本実験で行った測定条件を Table 4-3 に示す。SE 測定では試料の表面状態が結果にスペクトルに大きな影響を与えることが知られている。このため試料の表面処理に適したアルミナパウダーの粒径を調べるため、0.3, 0.1, 0.05 μm の 3 種類を用いて比較を行い、結果を Fig. 4-3 に示す。ただし、Br-M 溶液を用いたケモメカニカルポリッシュを行うことで、試料の酸化膜が除去でき、より臨界点構造が明確になるため、測定直前にケモメカニカルポリッシュを 10 秒×3 回行ったものを載せている。また試料の表面をレーザー顕微鏡で観察した写真を Fig. 4-4(a), (b), (c)に示す。

Fig. 4-4 より 0.1 μm のアルミナパウダーで研磨したものが表面状態が一番良く、また Fig. 4-3 でも 0.1μm で ε_2 の良いスペクトルが得られた。そのため以後の測定では 0.1μm の粒径のアルミナパウダーを用いた。

光源	Xe ランプ
受光器	光電子増倍管、Si フォトダイオード
入射角	70°
偏光角	30°
温度	室温
測定範囲	1.2 - 5.5 eV

Table 4-3　SE 測定条件

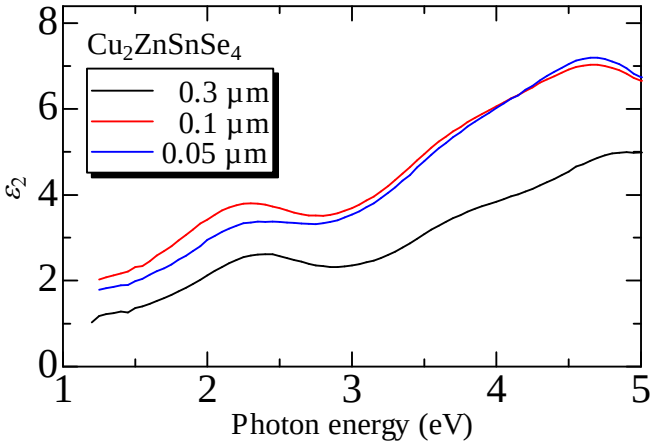
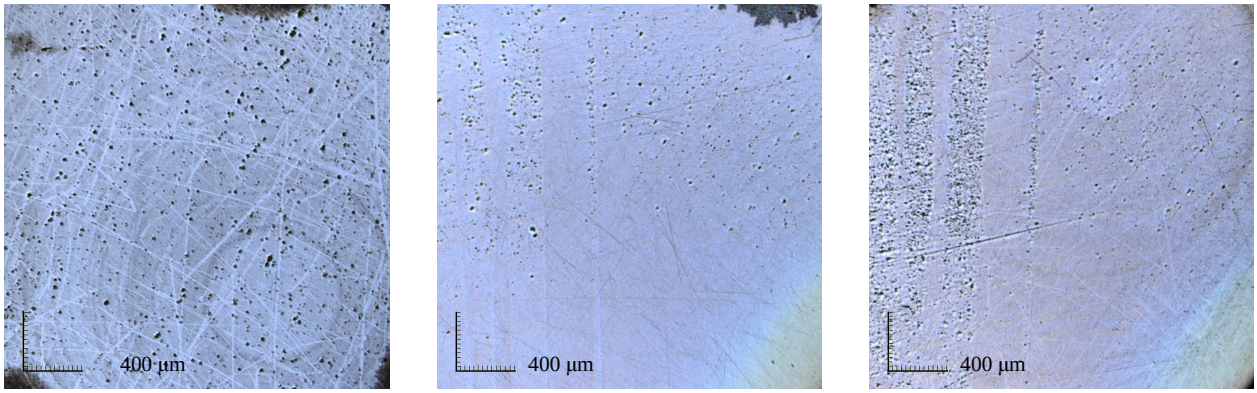


Fig. 4-3　粒径の違いによる ε_2 の比較



(a)　0.3 μm　　(b) 0.1 μm　　(c)　0.05 μm

Fig. 4-4　試料の表面写真

次に試料が単結晶か多結晶か調べるため一軸異方性の単結晶特有の偏光依存性があるか、試料の測定面を回転させて SE 測定を行ったがスペクトルに変化は現われなかった。このため作製した試料は多結晶であることがわかった。

Fig. 4-5 には SE スペクトルの複素誘電率 ε_1 と ε_2 の結果を示す。図から ε_2 の~ 2.2 eV, 3.6 eV, ~4.7 eV に臨界点構造を反映したスペクトルが観測された。

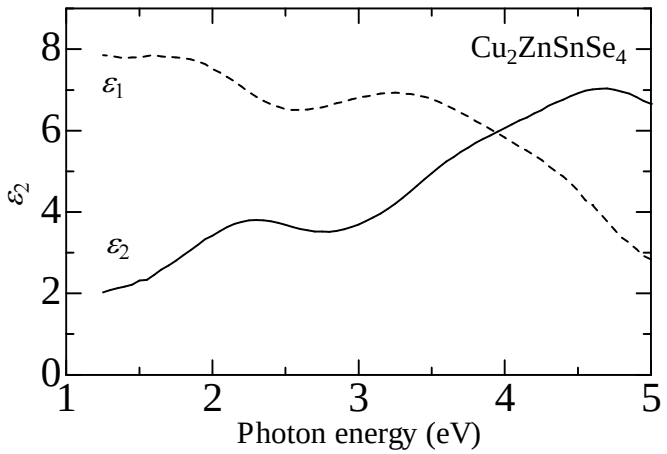


Fig. 4-5　SE スペクトル

4.3 第一原理バンド計算

4.3.1 計算方法と条件

本研究では WIEN2k[9]を用いて第一原理計算を行なった。WIEN2k とは平面波基底を用いた密度汎関数法による計算プログラムである。その特徴は全電子フルポテンシャル計算が可能であり、スピン軌道相互作用を考慮することができる。また計算手法には(L)APW+lo 法を用いている。ただし第一原理計算の計算手法の性質によりバンドギャップが実際の値より過小評価されてしまう問題があるが、定性的な分析をすることは可能である。

計算の精度はブリルアンゾーン内を細かく分け、波数 *k* の数を増やした方が精度良く計算することができる。今回の計算に用いた *k* 点の数は、バンド計算、状態密度計算とスピン軌道相互作用を考慮していない誘電率計算では 1728(12×12×12)点、スピン軌道相互作用を考慮した誘電率計算では 64(4×4×4)点で計算を行った。スピン軌道相互作用を考慮した誘電率計算で *k* 点の数を減らしたのは、スピン軌道相互作用を考慮することで計算量が膨大になってしまうためである。

それぞれの計算で用いた格子定数と空間群を Table 4-4 に示す。

	a (Å)	*c* (Å)	空間群
$Cu_2ZnSnSe_4$ - Stannite	5.68	11.33	I-42m
$Cu_2ZnSnSe_4$ - Kesterite	5.68	11.36	I-4
$CuInSe_2$	5.77	11.55	I-42d

Table 4-4　計算に用いた格子定数

4.3.2 バンド構造と状態密度

第一原理計算を用いて計算した $Cu_2ZnSnSe_4$ の Stannite 構造、Kesterite 構造と $CuInSe_2$ のバンド構造を Fig. 4-6, Fig. 4-7, Fig. 4-8 に示す。これらの図より $Cu_2ZnSnSe_4$ と $CuInSe_2$ のバンド構造が非常に似ていることがわかる。このことから $Cu_2ZnSnSe_4$ は $CuInSe_2$ と似た特性を示すと予想できる。また、Stannite 構造、Kesterite 構造のバンド図も大変似ていることがわかる。

次に、$Cu_2ZnSnSe_4$ の Kesterite 構造の状態密度(DOS: Density of state)を計算した結果を Fig. 4-9 に示す。Fig. 4-7, Fig. 4-9 の比較から価電子帯の上部は Cu の 3*d* 電子と Se の 4*p* 電子の *p-d* 混成軌道が支配しており、伝導帯の下部では Sn の 5*s* 電子と Se の 4*p* 電子の *s-p* 混成軌道が支配していることがわかる。また-7 eV 付近の鋭いピークは Zn の 3*d* 電子によるもので、この軌道は他の元素の軌道と相互作用していないことを示している。これは Zn の 3*d* 軌道が Cu の 3*d* 軌道より低いエネルギー準位にあることが原因で、Se の 4*p* 軌道と相互作用していない。このことより Zn はバンドギャップには影響していないことがわかる。

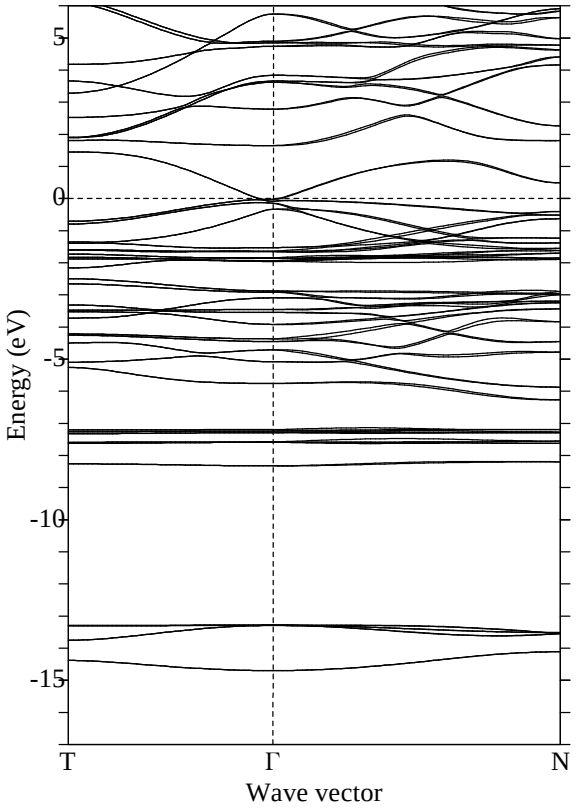


Fig. 4-6 $Cu_2ZnSnSe_4$-Stannite 構造のバンド図

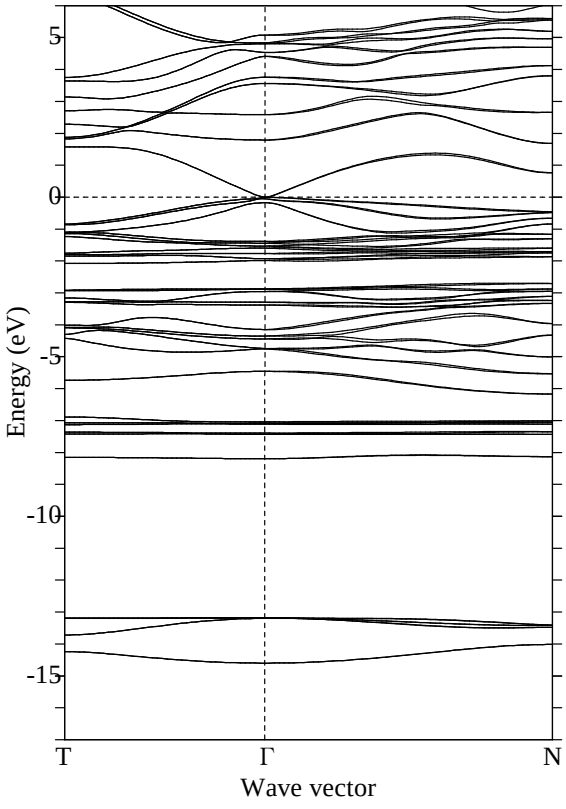


Fig. 4-7 $Cu_2ZnSnSe_4$-Kesterite 構造のバンド図

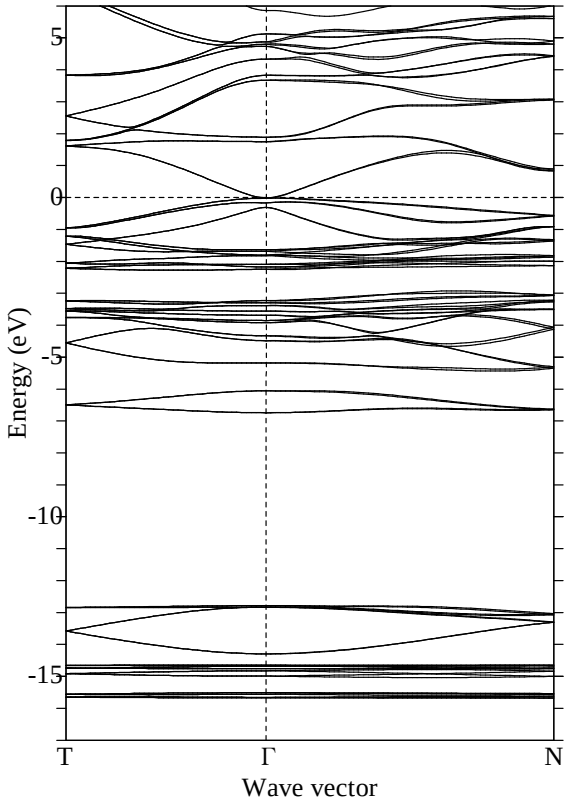


Fig. 4-8 $CuInSe_2$ のバンド図

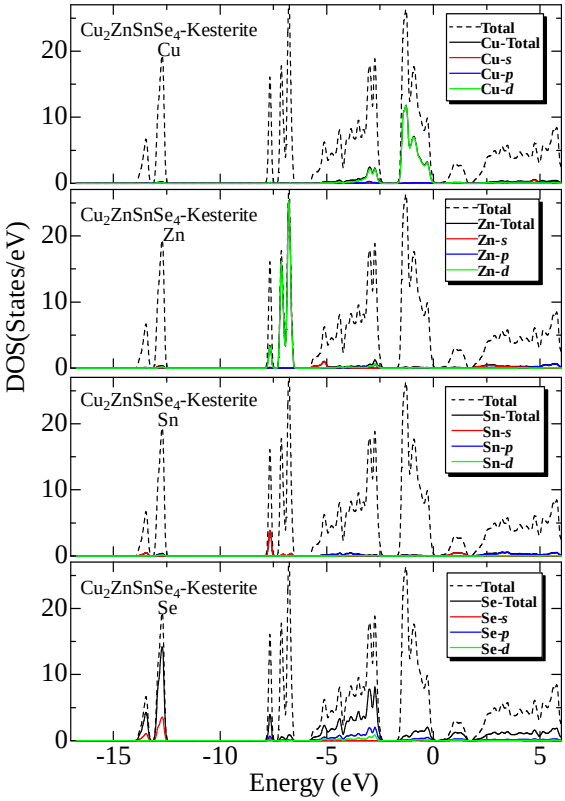


Fig. 4-9 $Cu_2ZnSnSe_4$ の DOS 図

4.3.3　誘電率

第一原理バンド計算を用いて誘電率計算を行った。Fig. 4-10 に Kesterite と Stannite の c 軸に対して垂直、平行方向の ε_2 の計算結果を示す。図より偏光方向の違いや結晶構造の違いにより誘電率 ε_2 のスペクトルが異なることがわかる。

またそれぞれのピークやショルダーがどこの遷移に起因しているか調べるために、Fig. 4-11 に示すブリルアンゾーンについて対称性の高い点の周辺だけを積分することで、各 k 点の寄与の値を求めた。その結果を Fig. 4-12 に示す。図より誘電率 ε_2 のピークやショルダーがどの k 点からの寄与なのかわかる。Kesteraite 構造の場合、~2.8 eV, ~3.9 eV で T 点、~4.7 eV で Γ 点からの遷移が大きく、$E \parallel c$ では~5.3 eV で T, P 点からの遷移が、$E \perp c$ では T, L からの遷移が大きい。Stannite 構造の場合、$E \parallel c$ では~2.8 eV で P 点、~4.8 eV で T, L からの遷移が大きく、$E \perp c$ では~2.5 eV で N 点、~3.6 eV で P 点、~4.9 eV で P, N 点からの遷移が大きい。またどれもバンドギャップ付近の 1.0 eV 付近では Γ 点からの遷移が大きいことがわかる。その他のピークやショルダーの遷移についても Fig. 4-12 のスペクトルから読み取ることができる。

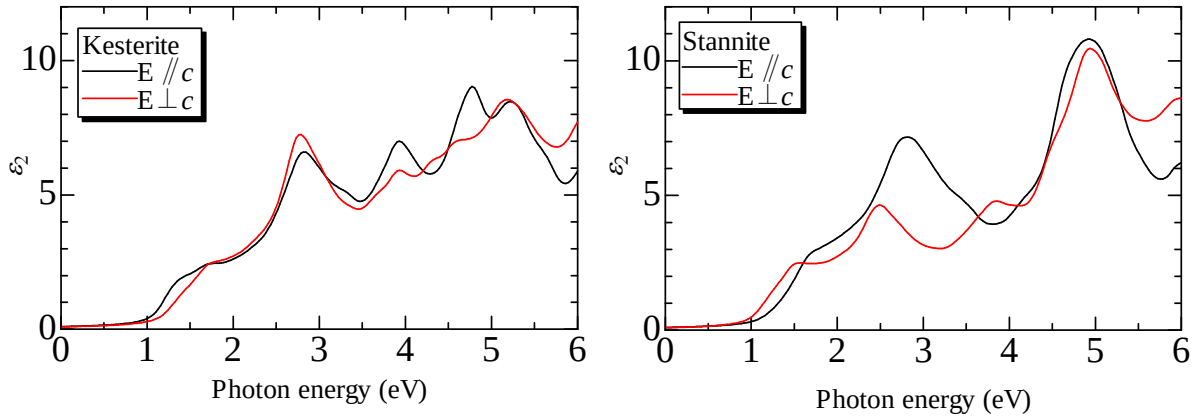
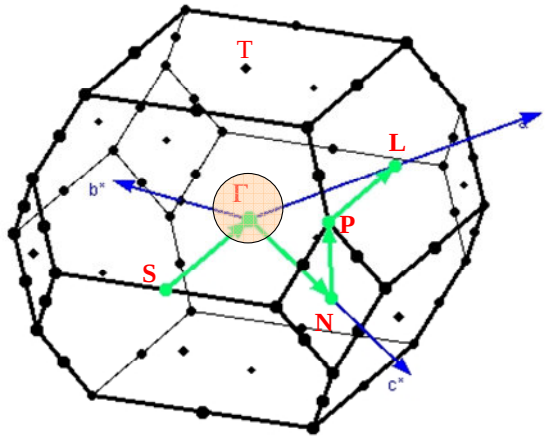
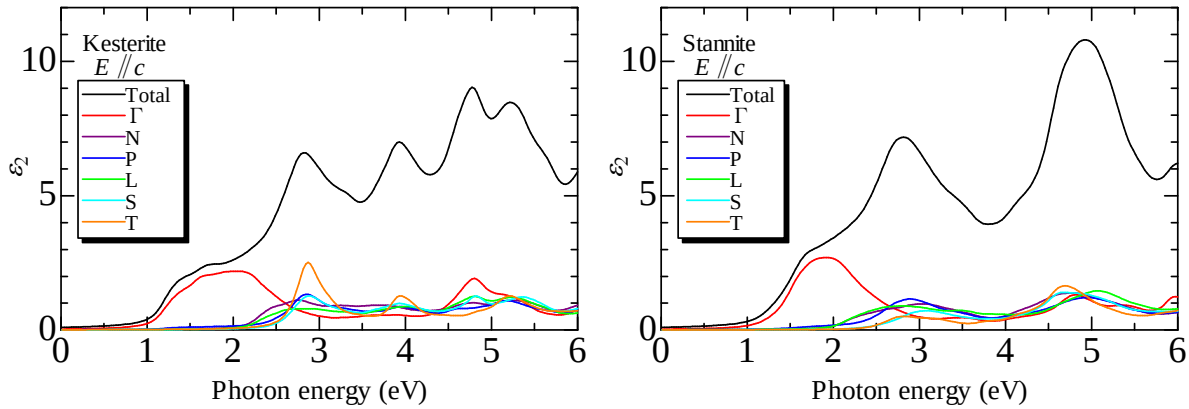


Fig. 4-10　バンド計算より求めた ε_2 の結果



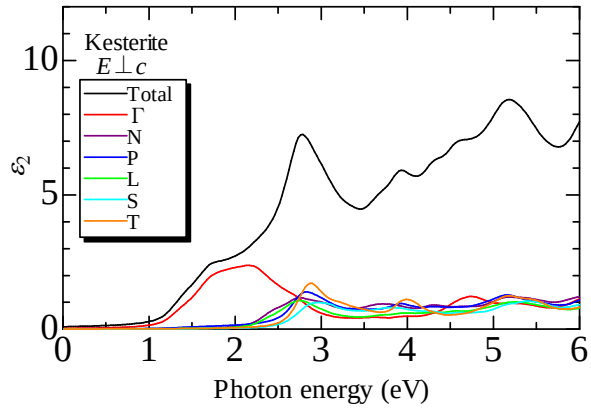
S = 2π(1/a, 0, 0)
Γ= 2π(0, 0, 0)
N= 2π(1/a, 1/a, 0)
P = 2π(1/a, 1/a, 1/2c)
L = 2π(1/a, 0, 1/2c)
T = 2π(0, 0, 1/c)

Fig. 4-11　$Cu_2ZnSnSe_4$ のブリルアンゾーンと k 点

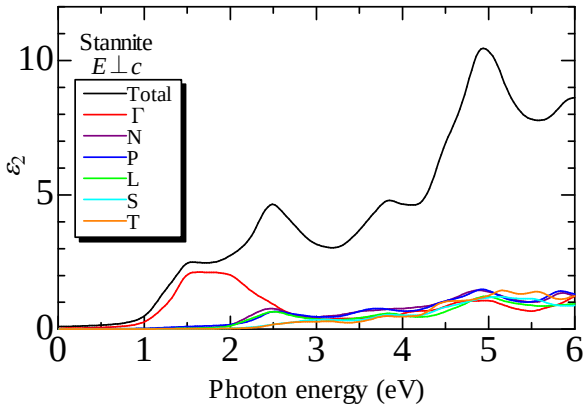


(a) Kesterite-$E \parallel c$

(b) Stannite- $E \parallel c$



(c) Kesterite- $E \perp c$



(d) Stannite- $E \perp c$

Fig. 4-12 ε_2 の各 k 点の寄与

次に、今回作製した試料は多結晶であったため、上記の計算結果から以下の式を用いて多結晶の誘電率計算を行った。

$$\varepsilon_{\mathrm{Poly}} = (2\varepsilon_{E\perp c} + \varepsilon_{E\,//c}) / 3 \qquad (4\text{-}3)$$

その結果と SE 測定から得られた誘電率 ε_2 との比較を Fig. 4-13 に示す。ただし、$Cu_2ZnSnSe_4$ の結晶構造は Kesterite 構造と Stannite 構造が混在している可能性があるため、それぞれの結晶構造ごと比較した。図より主要なピーク位置が一致しており、特に Kesterite の方がよく一致していることがわかる。このことから比較的精度が良い計算結果であることが言える。よってバンド計算から求めた ε_2 を調べることで実験結果のピークが何に起因しているか調べることができる。そこで先ほどのように各 k 点に関して寄与を計算した結果を Fig. 4-14 に示す。図より、Kesterite 構造の場合は、バンドギャップ付近の~1.0 eV では Γ 点、~2.2 eV のピークでは T 点、~4.7 eV のピークでは T, P 点が大きく遷移していることがわかる。Stannite 構造の場合は、バンドギャップ付近の~1.0 eV では Γ 点、~2.2 eV のピークでは L, P 点、~4.7 eV のピークでは P, T 点が大きく遷移していることがわる。また構造の違いによって各ピークの大きく寄与する k 点が異なっていることがわかる。

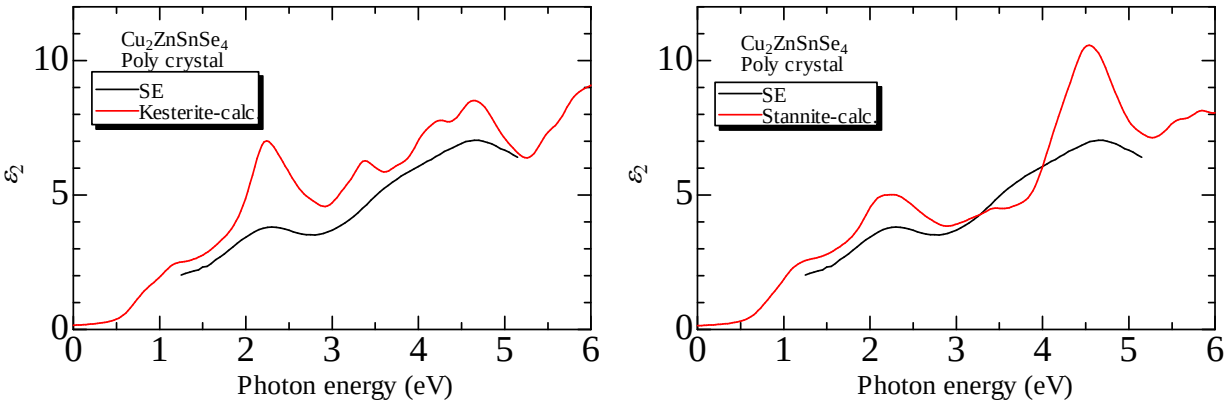


Fig. 4-13　SE 測定とバンド計算の ε_2 の比較

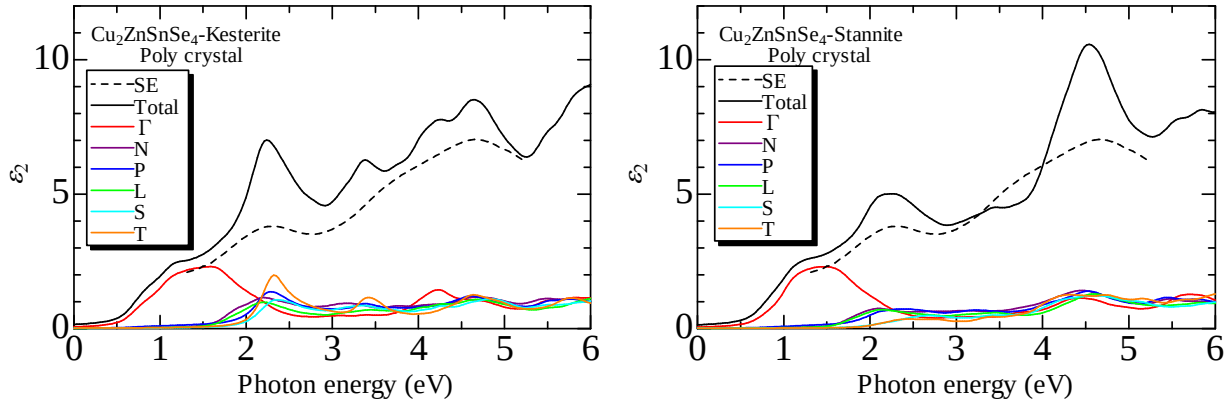


Fig. 4-14　ε_2 の各 k 点の寄与

4.3.4　臨界点解析

誘電率計算による各 k 点の寄与を求められたので、それと合わせてバンド間を指定して計算することでバンド間遷移と臨界点を明らかにした。Fig. 4-15, Fig. 4-16 には Kesterite 構造、Fig. 4-18, Fig. 4-19 には Stannite 構造の ε_2 の垂直、平行、多結晶の臨界点を示し、それに対応するバンド間遷移を Fig. 4-17 及び Fig. 4-20 のバンド図に示す。また、それらをまとめたものを Table 4-5, Table 4-6 に示す。各図の比較より誘電率計算結果のピークやショルダーの臨界点がどのバンドからの遷移であるかがわかる。

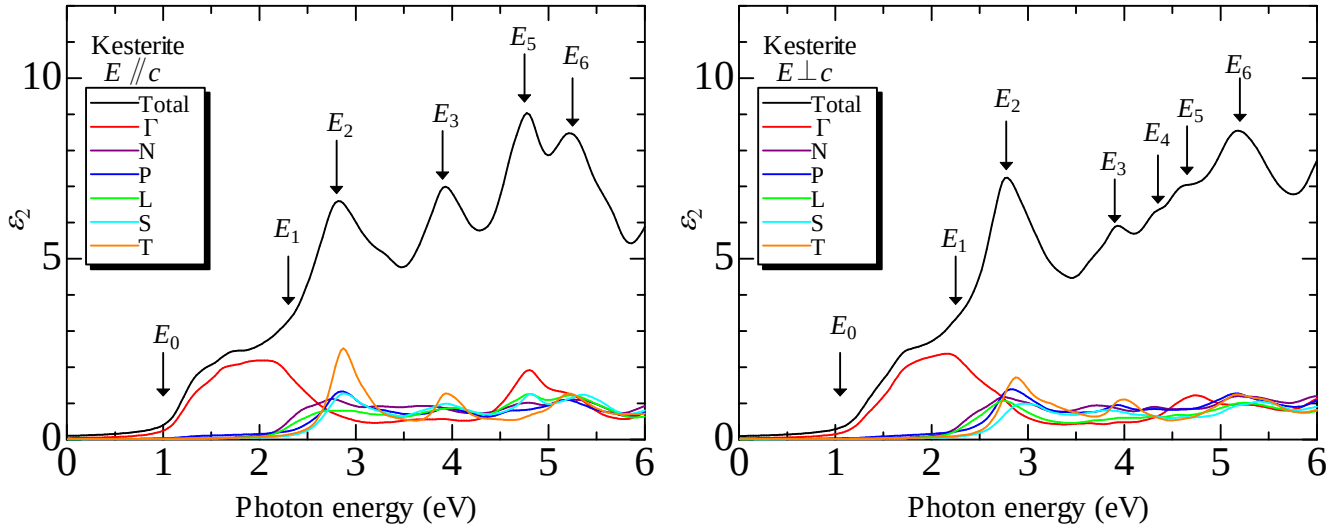


Fig. 4-15　　Kesterite の臨界点

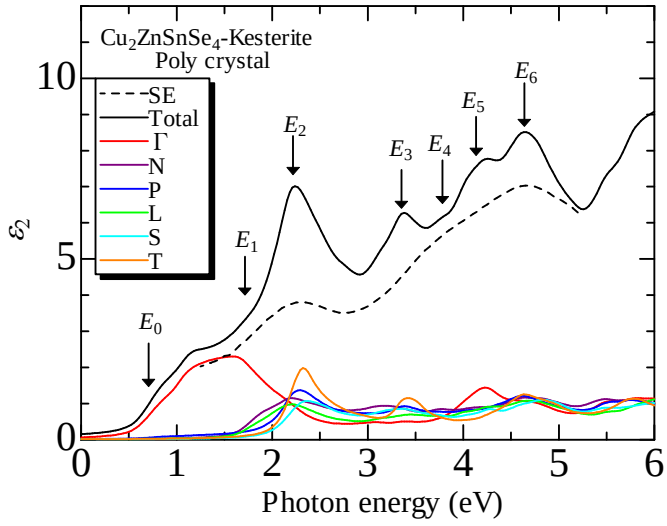


Fig. 4-16　　SE 実験結果と多結晶の臨界点(Kesterite)

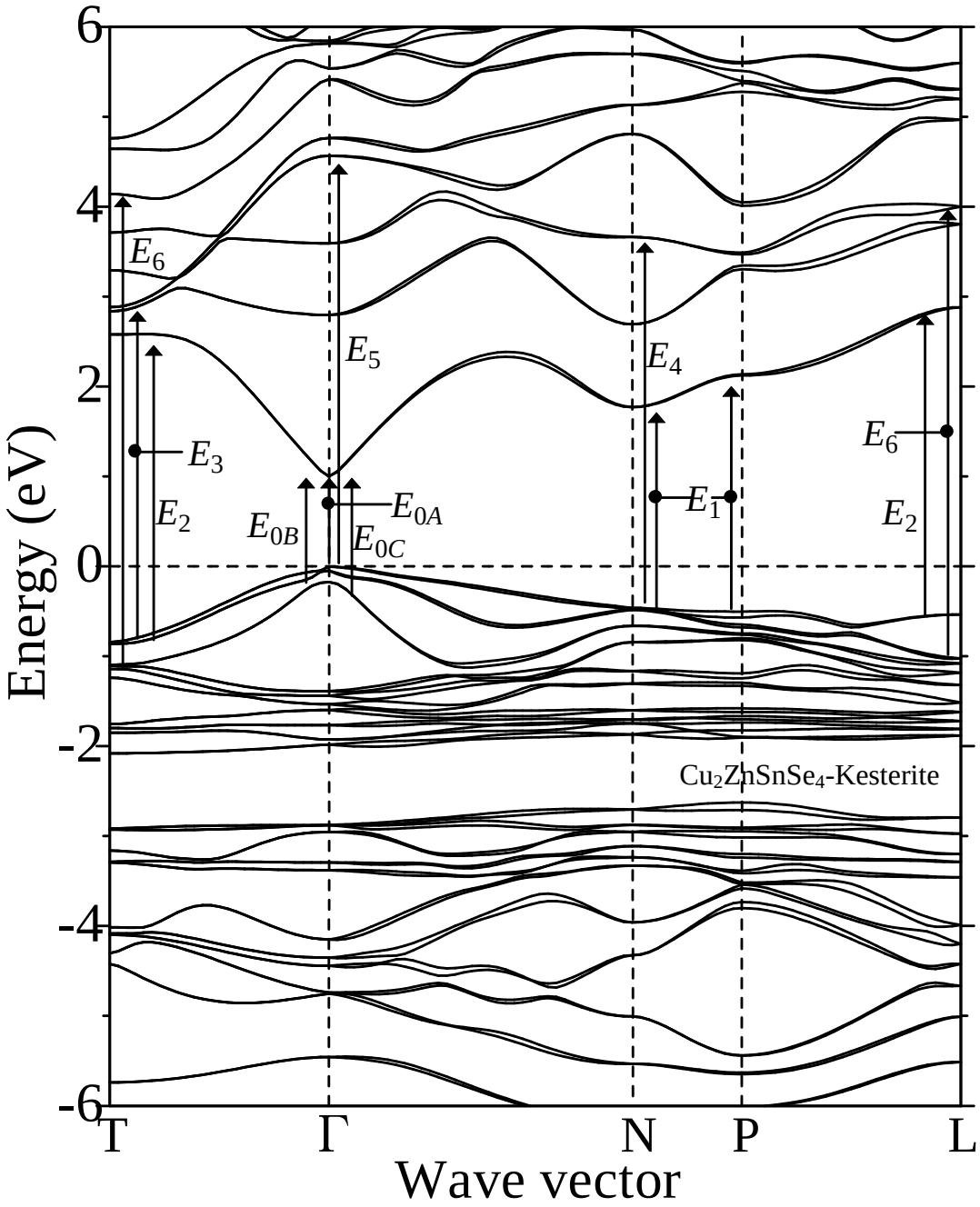


Fig. 4-17　Kesterite のバンド間遷移と臨界点

Kesterite

CP	exper.	cal.			
	(eV)	$E \parallel c$		$E \perp c$	
		energy (eV)	transition	energy (eV)	transition
E_{0A}		1.03	Γ(123,124)→Γ(125,126)	1.03	Γ(123,124)→Γ(125,126)
E_{0B}		1.07	Γ(121,122)→Γ(125,126)	1.07	Γ(121,122)→Γ(125,126)
E_{0C}		1.15	Γ(119,120)→Γ(125,126)	1.15	Γ(119,120)→Γ(125,126)
E_1		2.2	N(123,124)→N(125,126)	2.2	N(123,124)→N(125,126)
			P(123,124)→P(125,126)		P(123,124)→P(125,126)
E_2	2.5	2.8	T(123,124)→T(125,126)	2.8	T(123,124)→T(125,126)
			L(123,124)→L(125,126)		L(123,124)→L(125,126)
E_3	3.9	3.9	T(123,124)→T(127,128)	3.9	T(123,124)→T(127,128)
E_4				4.3	N(121,124)→N(129,130)
E_5		4.7	Γ(123,124)→Γ(131,132)		Γ(123,124)→Γ(131,132)
			Γ(121,122)→Γ(131,132)		Γ(121,122)→Γ(131,132)
			Γ(119,120)→Γ(131,132)		Γ(119,120)→Γ(131,132)
E_6	4.9	5.3	T(119,120)→T(133,134)	5.2	T(119,120)→T(133,134)
			P(105,106)→P(125,126)		L(119,120)→L(129,130)

Table 4-5　Kesterite のバンド間遷移と臨界点の一覧

※注意

価電子帯の上端：(123,124)

伝導体帯の下端：(125,126)

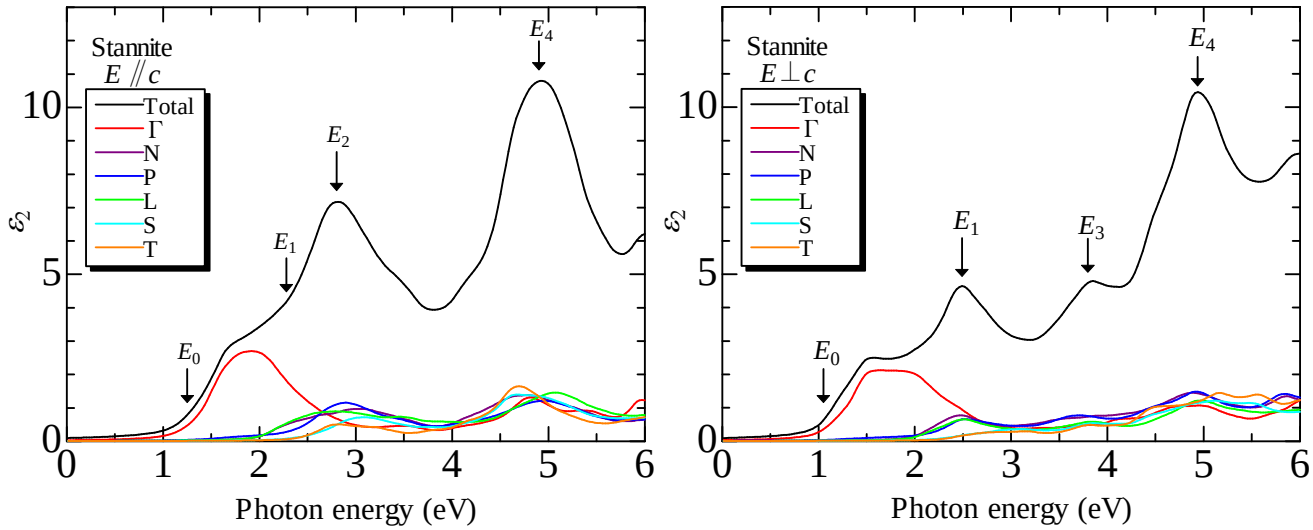


Fig. 4-18　　Stannite の臨界点

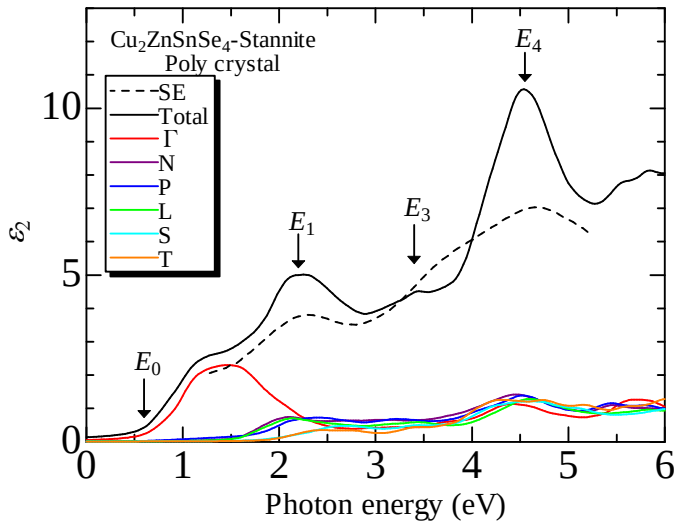


Fig. 4-19　　SE 実験結果と多結晶の臨界点(Stannte)

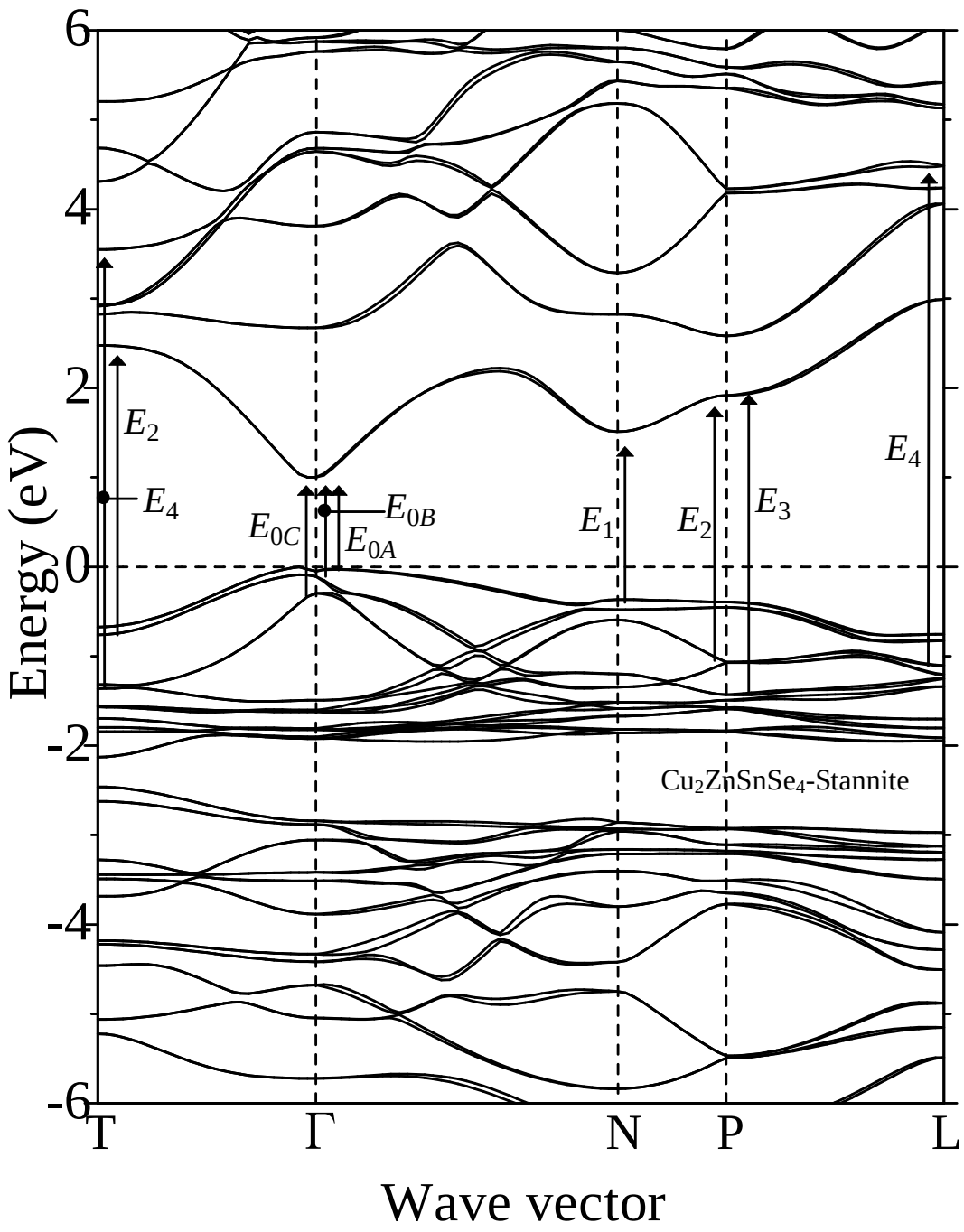


Fig. 4-20　Stannite 構造のバンド間遷移と臨界点

Stannite

CP	exper.	cal.			
	(eV)	$E \parallel c$		$E \perp c$	
		energy (eV)	transition	energy (eV)	transition
E_{0A}		1.03	Γ(123,124)→Γ(125,126)	1.03	Γ(123,124)→Γ(125,126)
E_{0B}		1.08	Γ(121,122)→Γ(125,126)	1.08	Γ(121,122)→Γ(125,126)
E_{0C}		1.27	Γ(119,120)→Γ(125,126)	1.27	Γ(119,120)→Γ(125,126)
E_1	2.5	2.3	N(123,124)→N(125,126)	2.5	N(123,124)→N(125,126)
E_2		2.8	P(119,120)→P(125,126)		
			L(123,124)→L(125,126)		
			T(121,122)→T(125,126)		
E_3	3.9			3.6	P(113,114)→P(125,126)
E_4	4.9	4.8	T(119,120)→T(129,130)	4.9	P(105,106)→P(125,126)
			L(119,120)→L(131,132)		N(119,120)→N(129,130)
			S(119,120)→S(129,130)		L(119,120)→L(131,132)
			N(119,120)→N(129,130)		
			Γ(123,124)→Γ(131,132)		
			P(105,106)→P(125,126)		

Table 4-6　Stannite 構造のバンド間遷移と臨界点の一覧

※注意

価電子帯の上端：(123,124)

伝導体帯の下端：(125,126)

参考文献

[1] S. Ozaki, M. Sasaki, and S. Adachi, Phys. Status Solidi A **203**, 2648 (2006).

[2] S. Ozaki and S. Adachi, J. Appl. Phys. **100**, 113526 (2006).

[3] C. Bellabarba and C. Rincon, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. **32**, 599 (1993).

[4] J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem, J. Lumin. **27**, 55 (1982).

[5] N. Yamamoto, H. Horinaka, and T. Miyauchi, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **18**, 255 (1979).

[6] P. W. Yu, W. J. Anderson, and Y. S. Park, Solid State Commun. **13**, 1883 (1973).

[7] A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, Y. Tomm, and M. C. Lux-steiner, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. **39**, 322 (2000).

[8] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Sin, K. Yoon, D. Park, H.Cheong, and J. H. Yun, Appl. Phys., Part 1 **97**, 021905 (2010).

[9] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k*, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwartz, Techn. Universtat Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.

第 5 章　結論

本研究では、I_2-II-IV-VI_4 族化合物の $Cu_2ZnSnSe_4$ 半導体結晶の育成を行い、光学特性及びバンド構造の評価を行うことを目的とした。育成した結晶は一度アニールし XRD 測定、ラマン測定で構造評価を行った。光学特性の評価には、分光エリプソメトリー(SE)測定、光吸収測定、第一原理バンド計算を用いた。

第 2 章では､本研究に用いた装置と測定原理について簡便に述べ､実験値の評価に備えた。また光学測定装置を制御するためのソフトウェアを LabVIEW を用いて製作した。

第 3 章では､垂直ブリッジマン法を用いて $Cu_2ZnSnSe_4$ の結晶を育成した。作製した試料を 500℃でアニールし、XRD 測定、ラマン測定により構造解析を行い $Cu_2ZnSnSe_4$ であることを確認した。

第 4 章では、光学測定と第一原理バンド計算による測定及び解析の結果について述べた。

光吸収測定では、吸収係数 α^2 のプロットが直線によく乗っていることから、$Cu_2ZnSnSe_4$ は直接遷移型半導体であることがわり、室温で E_g~1.02 eV であることがわかった。また E_g の温度依存特性を測定し温度が上昇するにつれ E_g が低エネルギー側にシフトすることを確認した。

SE 測定では、~2.2 eV, ~4.7 eV にピークが~3.6eV にショルダーが観測された。また試料を回転させて測定したところ偏光依存特性が観測されなかったため、作製した試料が多結晶であることを確認した。

第一原理バンド計算では $Cu_2ZnSnSe_4$ の Kesterite 構造、Stannite 構造のバンド図を明らかにし、状態密度計算結果との比較を行い各軌道の支配元素を特定した。誘電率計算を行い Kesterite 構造、Stannite 構造の誘電率を求めた。またその結果を用いて多結晶の誘電率を計算し、SE 実験結果と比較を行うことで、SE スペクトルのピークがブリルアンゾーンのどの臨界点における遷移であるかを明らかにした。

謝辞

本研究を進めるにあたり、本研究へのご指導、ご教授をして頂いた尾崎俊二准教授に深く感謝致します。

研究において助言を頂き、修士学位論文の主査をして頂いた宮崎卓幸准教授に感謝いたします。

修士学位論文の副査をして頂いた三浦健太准教授に感謝致します。

研究において数々の専門的知識をご教授してくださった安達定雄教授に感謝致します。

研究におけるさまざまな知識や実験装置の使い方など、丁寧に教えて頂いた野口克也技術職員、尾池弘美技術職員に感謝致します。

本研究を行うにあたり、実験の面倒をよく見て頂いた小板橋敬先輩、堀建人先輩に大変感謝致します。

日ごろの学生生活を楽しくさせていただいた尾崎研究室、安達研究室、宮崎研究室の方々に感謝致します。

最後に、私の両親をはじめ、多くの方々の御支援のもと本研究を行うことができました。

ここに記して心より感謝致します。